ÜBER

KONDENSATIONS-PRODUKTE

AUS MEHRWERTIGEN PHENOLEN MIT SUBSTITUIERTEN 1,3-DIKETONEN.

DARSTELLUNG VON ABKÖMMLINGEN DES 1,4-BENZO-PYRANOLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT

ZU TÜBINGEN

VORGELEGT VON

IVO DEIGLMAYR

AUS

MÜNCHEN.

AGAD. LAND.BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1903.

Von der Fakultät angenommen am 13. Juli 1903.

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN

HERZLICHSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anraten und unter Leitung des

Herrn Professor Dr. C. Bülow

im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. *C. Bülow* bei dieser Gelegenheit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen sowohl für das grosse Interesse, das er stets meiner Arbeit zu teil werden liess, als auch für seine wertvollen Ratschläge und seine persönliche Liebenswürdigkeit während meiner ganzen Studienzeit.

I. Einleitung.

Das Pflanzenreich lässt uns eine Menge gefärbter Körper resp. Farbstoffe gewinnen. Es war nun die Aufgabe des Chemikers, diese Körper, die uns die Natur liefert, auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen und auf Grund jener Forschung Versuche anzustellen, diese oder ähnliche Farbstoffe auf synthetischem Wege im Laboratorium herzustellen.

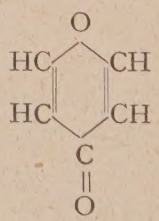
Die moderne Farbentechnik hat hierin wahrhaft Grosses geleistet. Bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts war man zum Färben und Bedrucken der Faserstoffe nur auf die Farbstoffe des Pflanzenreiches, der Ausbeute einiger Lackschildläuse und Schnecken, sowie einiger Mineralfarben angewiesen; jetzt aber verfügt der Färber über eine Unmenge künstlich dargestellter Farbstoffe, die in Bezug auf Echtheit und Schönheit nicht nur mit jenen natürlichen konkurrieren können, sondern sie nicht zum geringsten Teil weit übertreffen. All diese Fortschritte bilden ein Werk eingehender, wissenschaftlicher Forschung, der Erkenntnis, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, um organischen Verbindungen den Charakter eines Farbstoffes zu verleihen.

Während man sich nun bis vor kurzer Zeit fast ausschliesslich nur mit dem Studium von Indigo und Alizarin befasste, hat der Chemiker jetzt auch das Gebiet der natürlichen gelben Farbstoffe einer wissenschaftlichen Forschung unterzogen. So hat *Chevreul,* der Entdecker des Hämatoxylins und Brasilins, einen hübschen gelben Farbstoff, das Luteolin aus dem Wau isoliert, und anderen Chemikern gelang es, dessen Konstitution durch Spaltung mittelst Kalischmelze in Phloroglucin Protocatechusäure u.s.w. aufzuklären. Die Konstitution des Chrysins wurde ebenfalls durch die Einwirkung von Alkali aufgeklärt und der Zerfall desselben liess weitere Schlüsse über die Struktur der fraglichen Farbstoffe zu.

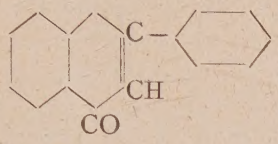
$$\underset{\text{Chrysin}}{C_{15}H_{10}O_4} + 3H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3COOH}$$

$$\underset{\text{Chrysin}}{C_{15}H_{10}O_4} + 2H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Acetophenon}}{C_6H_5COCH_3} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2}$$

Die bis heute bekannten gelben Pflanzenfarbstoffe leiten sich fast alle von einem sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring, dem γ-Pyron ab



Von denjenigen Farbstoffen, die diesen γ-Pyronring enthalten, sind wiederum weitaus die grösste Zahl Derivate des Flavons — wie *v. Kostanecki* folgenden Körper nennt:



und der das Chromogen aller Flavonfarbstoffe vorstellt.

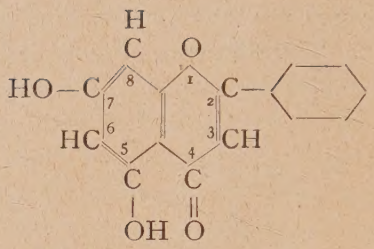
Weitergehend gelangen wir zu den eigentlichen Oxyflavonen, unter die das Chrysin, das Apigenin und Luteolin zu rechnen sind. Derivate dieses Oxyflavons bilden wiederum eine beträchtliche Zahl natürlicher Farbstoffe, wie Quercitin, Myricitin, Rhamnetin, Fisetin, Morin u. a.

Dass diese Farbstoffe als Derivate des Flavons aufzufassen sind, hat *v. Kostanecki* u. a. durch die Synthese des Flavons,[1]) des Chrysins,[2]) des Luteolins[3]) u. a. bewiesen.

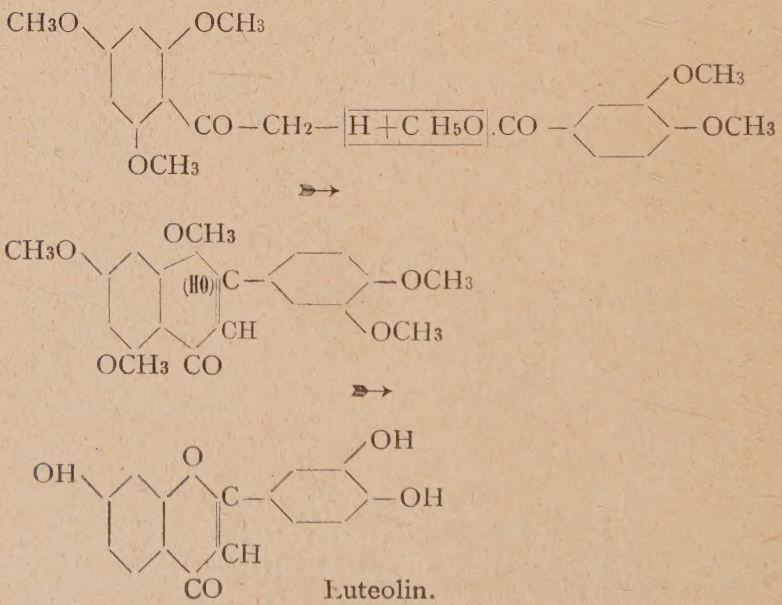
v. Kostanecki und *Tambor*[4]) gelangten zur Synthese des Chrysins, indem sie Phloroglucindimethyläther und Phloroglucindiäthyläther mit Benzaldehyd kondensierten und stellten so diesen Körper her, der wissenschaftlich als 2 Phenyl-5,7-dioxy-1,4-benzopyron zu bezeichnen ist und folgende Struktur besitzt:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1757 [1898].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2448 [1899].
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3410 [1900].
[4]) Berliner Berichte 32, 2261.



Ferner stellten *v. Kostanecki, Tambor* und *Rozycki* das Luteolin dadurch synthetisch dar, dass sie Phloracetophenontrimethyläther mit Veratrumsäureäthylester kondensierten. Sie erhielten auf diesem Wege ein 2.4.6.-3'4' Pentamethoxy-benzoylacetophenon, das beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure in Luteolin überging

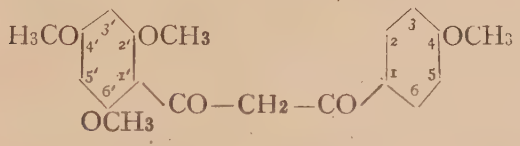


Luteolin.

Auch die Synthese des Apigenins gelang inzwischen. Dasselbe wurde zuerst von *Rump* durch Auskochen von Petersilie mit Wasser gewonnen, und *Perkin*[1]) hat gefunden, dass es zur Flavonreihe gehört. Die Untersuchung der Spaltungsprodukte des Apigenins, die wieder mittelst Kali durch *Vongerichten*[2]) und *Perkin* vorgenommen wurde, ergab der Hauptsache nach

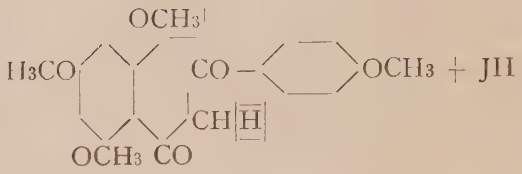
Phloroglucin,
Para-Oxyacetophenon,
Para-Oxybenzoësäure.

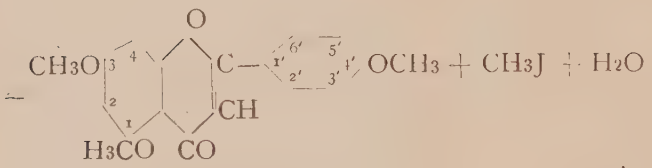
Czajkowsky ist es nach Auffindung der Spaltungsprodukte gelungen, das Apigenin synthetisch darzustellen. Er ging aus von einem β-Diketon



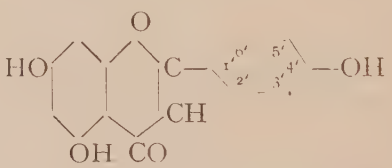
dem 2′,4′,6′,4-Tetramethoxy-Benzoylacetophenon und kochte dieses kurze Zeit mit starker Jodwasserstoffsäure. Hiedurch trat unter Abspaltung von Jodmethyl und Wasser die Ringschliessung ein, und es enstand ein 1,3,4′-Trimethoxyflavon, das Trimethylapigenin

[1]) Journ. chem. soc. 71, 805.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 9, 1121.





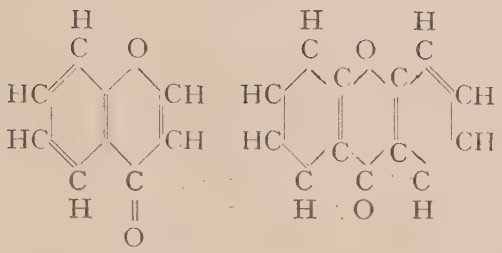
Bei nochmaligem längerem Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure[1]) gelang es, die Methoxylgruppen in die freien Hydroxylgruppen überzuführen und so das freie Apigenin zu gewinnen.



Apigenin oder Oxychrysin (1,3,4′ Trioxyflavon).

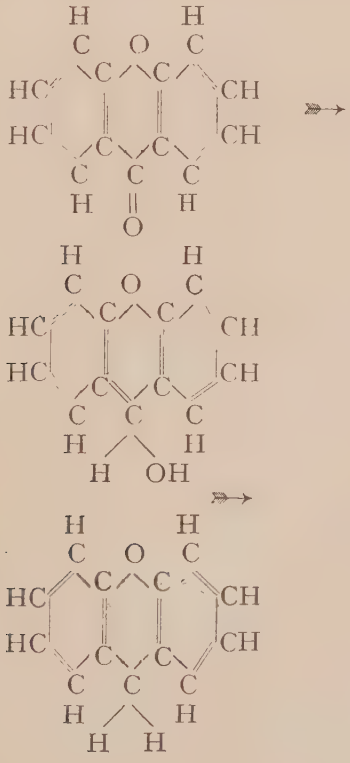
Eine weitere Reihe von Pflanzenfarbstoffen, wie Gentisin, Datiscetin leiten sich ebenfalls von einem Phenylderivat des 1,4 Benzopyrons, dem 1,4 Dibenzopyron oder Xanthon ab:

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2448.

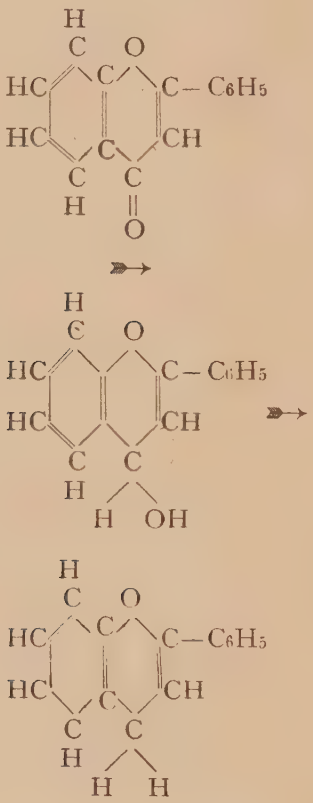


1,4 Benzopyron; 1,4 Dibenzopyron.

Das Xanthon liess sich durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure oder beim Destillieren über glühendem Zinkstaub in Reduktionsprodukte verwandeln:



Im Gegensatz hiezu ist es noch nicht geglückt, das 2-Phenyl-1,4-Benzopyron, das Flavon, in analoger Weise der Reduktion zu unterwerfen:

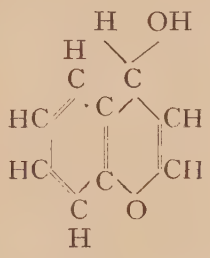


Doch ist es *C. Bülow* gemeinsam mit *H. Wagner*[1]) und *W. v. Sicherer*[2]) vor wenigen Jahren gelungen, synthetisch Oxyderivate von Reduktionsprodukten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 1189 [1901] u. 34. 1782 [1901].
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34. 2368 [1901].

des 1,4-Benzopyrons herzustellen und zwar durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf geeignete β-Diketone. Als dafür sehr geeignet fand *C. Bülow* die Kondensationsmethode mit trockenem Salzsäuregas in Eisessiglösung, welche Methode auch ich in meiner Arbeit mit günstigem Resultat verwertete.

Die Nomenklatur, die *C. Bülow* für diese Verbindungen aufstellte, wurde auch in nachfolgendem beibehalten, wonach die Muttersubstanz



als 1,4-Benzopyranol bezeichnet wurde.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. *C. Bülow* ausgeführt, die als Erweiterung in der Kenntnis der neuen Farbstoffklasse dienen möge.

II. Theoretischer Teil.

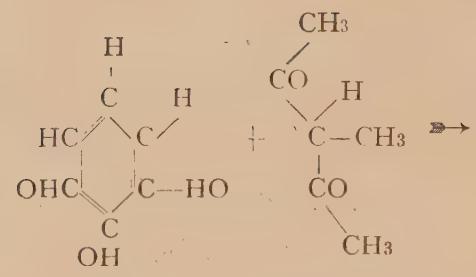
A. Allgemeines über die Kondensation von Phenolen und 1,3-Diketonen.

Lässt man auf ein Phenol ein 1,3-Diketon unter dem Einfluss eines kondensierend wirkenden Mittels reagieren, so vereinigen sich die beiden Produkte derart, dass unter Austritt von einem resp. zwei Molekülen Wasser Farbstoffe entstehen, die sich als Derivate des 1,4-Benzopyranols auffassen lassen. Das dabei angewandte Phenol bedingt in erster Linie die Färbeart der Kondensationsprodukte, die — bei Anwendung von gasförmiger Salzsäure als Bindemittel — Säureadditionsprodukte vorstellen und fast durchwegs sich durch ihre gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnen. Diese Hydrochloride werden bereits durch Wasser zersetzt. Durch Acetate lassen sich aus ihnen die Farbstoffbasen bei vorsichtiger Behandlung in kristallinischem, mitunter aber nur in amorphem Zustand gewinnen; vermittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kann man die Acetylderivate herstellen und mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorwasserstoffsäure addieren sich diese Basen meist zu gut kristallisierenden und

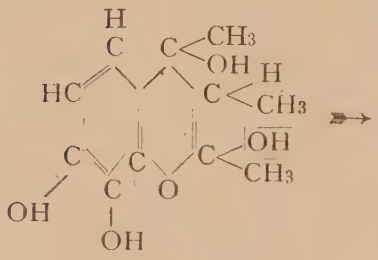
wohl charakterisierten Salzen. Während bis dahin die verschiedensten einfachen 1,3-Diketone als Ausgangsmaterial zur Kondensation verwandt wurden, war es meine Aufgabe, die **substituierten** 1,3-Diketone auf die Bildung von Benzopyranolderivaten hin zu prüfen und wandte ich einerseits als β-Diketon das Methyl- und Aethylacetylaceton, andererseits die Phenole: Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol, o-oxyhydrochinon und Orcin an.

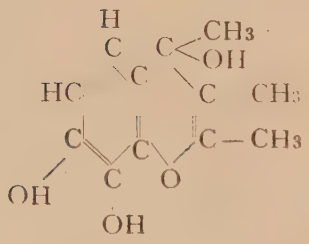
Der Vorgang, der sich bei einer derartigen Kondensation abspielt, verläuft derart, dass das Endprodukt einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring vorstellt, der mit dem Phenolkern zwei Kohlenstoffatome gemeinsam hat. Es tritt also einerseits das Wasserstoffatom einer Phenolhydroxylgruppe mit dem Hydroxylwasserstoffatom des Diketons, welches in Ketoenolform reagiert, als Wasser aus, andererseits tritt das zu dieser Hydroxylgruppe in Orthostellung befindliche Kernwasserstoffatom des Diketons an das andere Ketosauerstoffatom, wodurch unter Abspaltuug von ein oder zwei Molekülen Wasser ein heterocyclischer Ring ensteht.

Die Vereinigung der Phenole mit den oben erwähnten 1,3-Diketonen lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen, wobei in diesem Falle als Phenol Pyrogallol und als 1,3-Diketon das methylensubstituierte Methylacetylaceton angewandt werden möge:



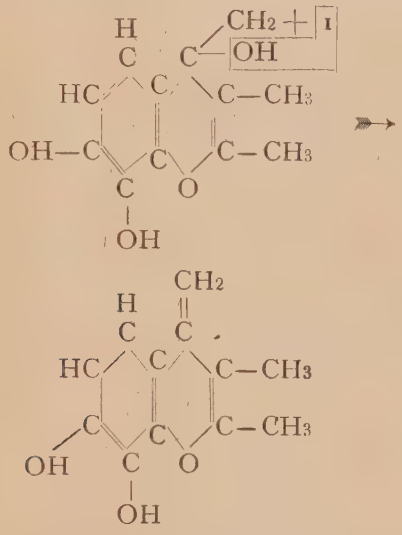
Pyrogallol Methylacetylaceton



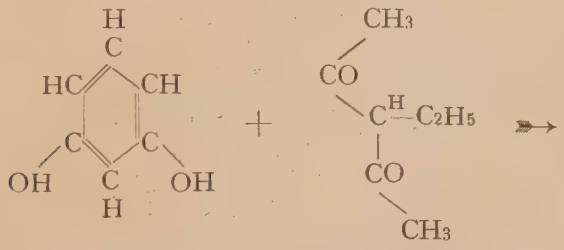


Derartige Kondensationsprodukte spalten aber nochmals ein Molekül Wasser ab, indem die neugebildete Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom der an demselben Kohlenstoffatom befindlichen Methylgruppe unter Bildung der Vinylidengruppe

$>C = CH_2$[1]) als Wasser austritt, was durch zahlreiche Untersuchungen erwiesen ist, so das also dem Endprodukt der Reaktion folgende Struktur zuerkannt werden muss:

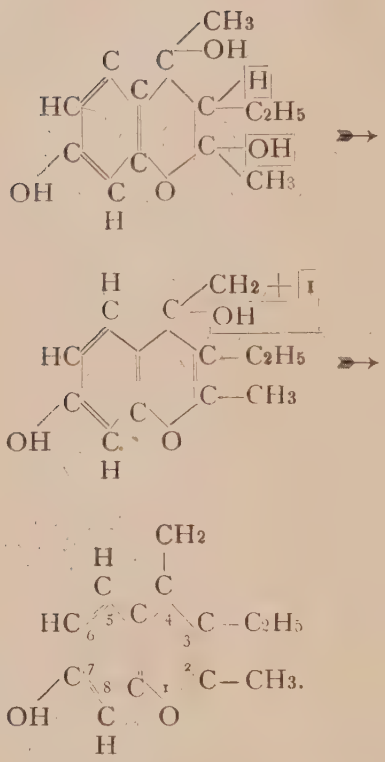


Analog verläuft der Prozess, wenn wir Aethylacetylaceton und Resorcin der Kondensation unter den genannten Bedingungen unterziehen:



Resorcin Aethylacetylaceton

[1]) Vgl. v. Pechmann u. Ansel, Ber. d. d. chem. Ges. 13. 613.



Wie aus der Einleitung zu ersehen, wäre obige Verbindung zu bezeichnen als

2 methyl, 3 äthyl, 4 anhydro-
7 oxy [1,4-benzopyranol].

Der Nachweis der Hydroxylgruppen in den von mir dargestellten 1,4-Benzopyranolderivaten wurde durch Acetylierung erbracht.

Es erübrigte noch, einen Konstitutionsbeweis für die genannten Kondensationsprodukte zu er-

bringen und wurde zu diesem Zweck jene Spaltung mittelst Kali vorgenommen, wie sie *Hlasiwetz* und *Piccard* zur Feststellung der Konstitution der natürlichen gelben Pflanzenfarbstoffe anwandte. *Hlasiwetz*, der diese Methode zuerst eingeführt hat, schmolz dieselben mit festem Ätzkali und zog aus den Spaltungsprodukten Rückschluss auf die Konstitution. *Piccard* hat bei der Spaltung des Chrysins diese Methode in etwas veränderter Weise angewendet. Er benutzte verdünnte Alkalien und zeigte, dass es dabei oft gelingt Spaltungsprodukte zu erhalten, welche durch die konzentrierten Alkalien zerstört werden.

Auch im nachfolgenden wurde deshalb die Methode von *Piccard* angewandt.

B. Darstellung und Charakteristik des Methylacetylacetons.[1])

Lässt man auf Acetylaceton

$$CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$$

die berechnete Menge Natrium (in Drahtform) in absolut ätherischer Lösung einwirken, so bildet sich das Natriumsalz von der Konstitution

$$CH_3.CO-CHNa-CO.CH_3.$$

Dieses wird in trockenem Zustand mit Jodmethyl im Einschlussrohre auf 140° einige Stunden erhitzt und dadurch das 1,3-Diketon als eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Sdp. 169° und der Konstitution:

[1]) Dunstau, Dymond Soc. 59. 428.
A. und C. Combes Bl. [3] 7. 785.
Percin Soc. 61. 848.

$CH_3.CO.CH.(CH_3).CO.CH_3$

— Methylacetylaceton oder 3-Methyl-2,4-Pendandion erhalten.

C. Kondensation des Methylacetylacetons mit Phenolen.

Die Kondensation dieses 1,3-Diketons mit den Phenolen wurde stets unter dem wasserentziehenden Einfluss der gasförmigen Salzsäure in eisessigsaurer Lösung vorgenommmen. Man erhält unter Austritt zweier Moleküle Wasser Anhydropyranole und zwar bei dieser Methode nicht die freien Basen, sondern die Hydrochloride, die sich durch ihre leichte Zersetzlichkeit auszeichnen. Im Vacuumexsiccator verlieren sie fast alle Salzsäure und Wasser; einige verändern sich schon nach mehrstündigem Stehenlassen an der Luft. Dieser Umstand ist für die Analyse sehr in Betracht zu ziehen. Diese salzsauren Kondensationsprodukte, die stets in guter Ausbeute erhältlich sind, liefern ausser den schon erwähnten Additionsprodukten vor allem mit Pikrinsäure Salze, die sämtlich schwerlösliche, gut kristallisierende Verbindungen vorstellen. Dass bei diesen Pikraten die Anhydroformel angenommen werden, beweisen die Analysen, welche anzeigen, dass das Wasser, das sie besitzen, als Kristallwasser vorhanden ist. Da dieses oft zum Teil schon im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure entweicht, so werden die pikrinsauren Salze zweckmässig erst nach dem Trocknen im Toluolbad bei 105° der Analyse unterworfen.

I.

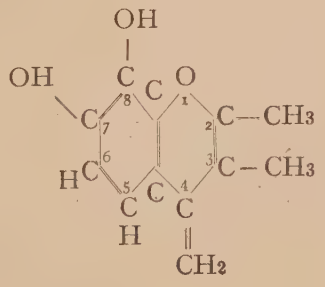
Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Methylacetylaceton

das 2,3-dimethyl, 4-anhydromethyl, 7,8-dioxy-[1,4-benzopyranol].

Die Kondensation der Komponenten geht in glatter Weise vor sich, wenn man in eisessigsaurer Lösung trockenes Salzsäuregas einleitet.

Die Formulierung dieses Vorganges wurde bereits besprochen. Es findet Anlagerung eines Moleküls Chlorwasserstoff statt und es resultiert ein kristallinisches, orangerotes Produkt, das ein Molekül Kristallwasser enthält. Ein direkter Nachweis des letzteren durch Bestimmung des Gewichtsverlustes vor und nach dem Trocknen bei 100° ist deshalb nicht ausführbar, weil hiebei die Chlorwasserstoffadditionsprodukte durch Abspaltung von Salzsäure eine Zersetzung erleiden.

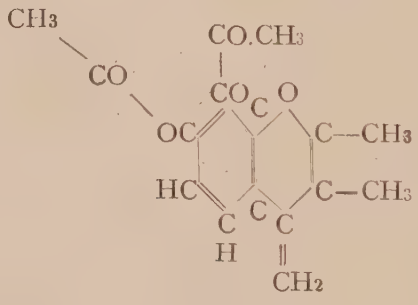
Die Farbstoffbase erhält man, indem man das Hydrochlorid in Wasser löst und mit Natriumacetat fällt. Nach mehrfachen Versuchen gelang es, bei geeigneter Behandlung die Base in kristallinischem Zustand zu gewinnen. Sie bildet schöne, metallisch schillernde Nadeln. Der Base kommt die Anhydroformel zu:



Aus dem Analysenresultat des Chlorwasserstoffadditionsproduktes einerseits und aus dem erwähnter Base des Pikrates anderseits darf der Schluss gezogen werden, dass das Hydrochlorid tatsächlich ein Molekül Kristallwasser enthält.

Das Acetylderivat dieses Kondensationsproduktes scheidet sich in amorphem Zustand und grünlicher Farbe vermittels Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ab. Es gelang trotz mannigfacher Versuche nicht, diesen Körper kristallinisch zu erhalten. Die Analysenresultate waren erst dann annähernde, wenn die Substanz nicht nur im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure, sondern auch im Wasserstoffstrom getrocknet wurde.

Dem Produkt muss die Formel:



und der Name:

2,3-dimethyl, 4-anhydromethyl,
7,8-diacetoxy-[1,4-benzopyranol]

zuerkannt werden.

Eine Benzoylierung des genannten Kondensationsproduktes gelang nicht.

Das Pikrat des Pyrogallol-Methylacetylacetonkondensationsproduktes wird gewonnen, wenn zu der

äthylalkoholischen Lösung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes in der Siedehitze eine 10% alkoholische Pikrinsäurelösung gegeben wird. Die Zusammensetzung ist wie in allen analogen Fällen derart, dass ein Molekül der Base ein Molekül Pikrinsäure addiert; es kommt ihm also die empirische Formel zu:

$$C_{12}H_{12}O_3 \} C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

Das Salz stellt schön dunkelorangerote Nädelchen vor, die sich von dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt unter anderem dadurch unterscheiden, dass sie schwerer löslich sind. Dies fällt sofort ins Auge, da nach erfolgter Zugabe von Pikrinsäurelösung die Pikrate sich derartig schnell in kristallinischem Zustande abscheiden, dass zweckmässigerweise die Kristallisation durch ganz allmähliche Erkaltung verlangsamt werden muss.

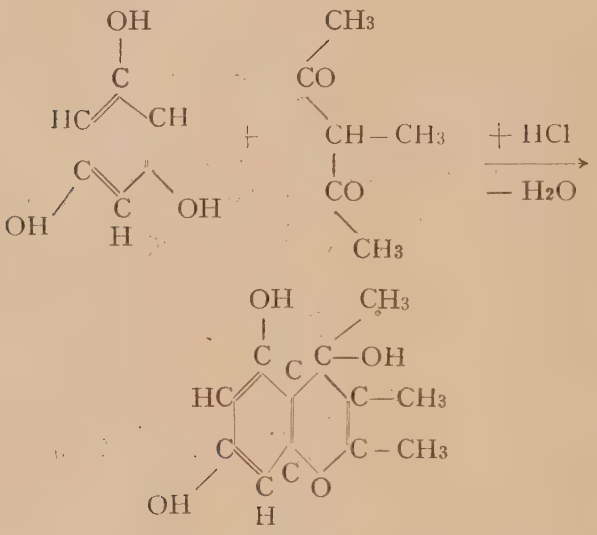
Bei der Umkristallisation ist es nötig, dem Lösungsmittel stets etwas Pikrinsäure zuzufügen, da das Salz sonst dissociiert.

II.

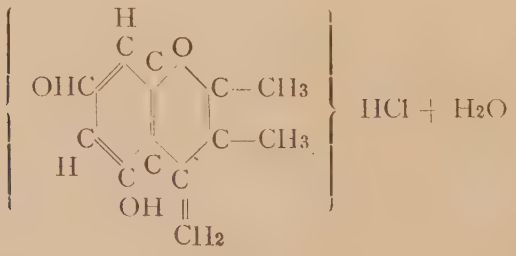
Kondensationsprodukt aus Phloroglucin und Methylacetylaceton.

Unter denselben Bedingungen, wie bei dem Pyrogallol-Methylacetylaceton angegeben wurde, erhält man ein kristallinisches Chlorwasserstoffadditionsprodukt von bräunlichgelber Farbe, dem die empirische Formel $C_{12}H_{15}O_4Cl$ zukommt. Es vereinigten sich also die Komponenten unter Abspaltung eines Moleküls Wasser und Anlagerung eines Moleküls

Chlorwasserstoff. Der Vorgang, welcher sich bei dieser Kondensation abspielt, wird durch folgendes Schema formuliert:



Wie im vorhergehenden erwähnt, ist es aber analog dem Pyrogallolkondensationsprodukt als Hydrochlorid des 2,3-dimethyl, 4-anhydromethyl-5,7-dioxy [1-4-benzopyranols] aufzufassen, das ein Molekül Kristallwasser enthält und dem also die Struktur gegeben werden muss:



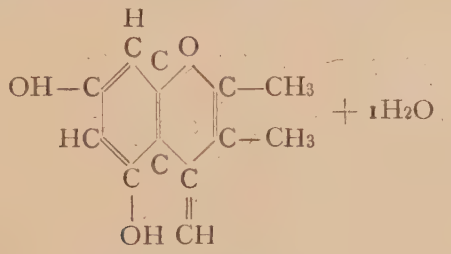
Die

Farbstoffbase

wurde aus dem Hydrochlorid dadurch erhalten, dass zu einer verdünnten, siedenden alkoholischen Lösung des Chlorwasserstoffadditionsproduktes eine eben solche Solution gegeben wurde. Sie stellt orangerote, mikrokristallinische Nädelchen vor von der empirischen Zusammensetzung

$$C_{12}H_{14}O_4,$$

so dass die Konstitution und Zusammensetzung durch die Strukturformel ausgedrückt wird:



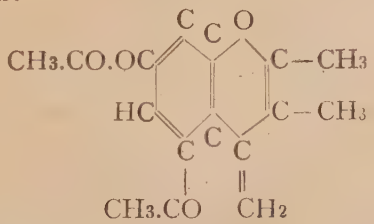
Das

Acetylprodukt

welches gleich dem vorhergehenden dargestellt wird, ist amorph und von moosgrüner Farbe und besitzt die empirische Formel:

$$C_{16}H_{16}O_5.$$

Konstitution:



2,3-dimethyl-4-anhydromethyl-5,7-diacetoxy-[1,4-benzopyranol].

Das Pikrat wird analog dem bereits Erwähnten gewonnen, nur dass hier zweckmässigerweise statt in äthylalkoholischer in methylalkoholischer Lösung gearbeitet wird. Auch hier addiert wieder ein Molekül der Base ein Molekül Pikrinsäure; die Zusammensetzung ist also:

$$C_{12}H_{12}O_3.C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

Erst nach wiederholter Umkristallisation mittels pikrinsäurehaltigem Alkohol konnte ein analysenreines Produkt erhalten werden, das schöne, gelbrote Nadeln vorstellt.

III.

Das Kondensationsprodukt aus Resorcin und Methylacetylaceton[1])

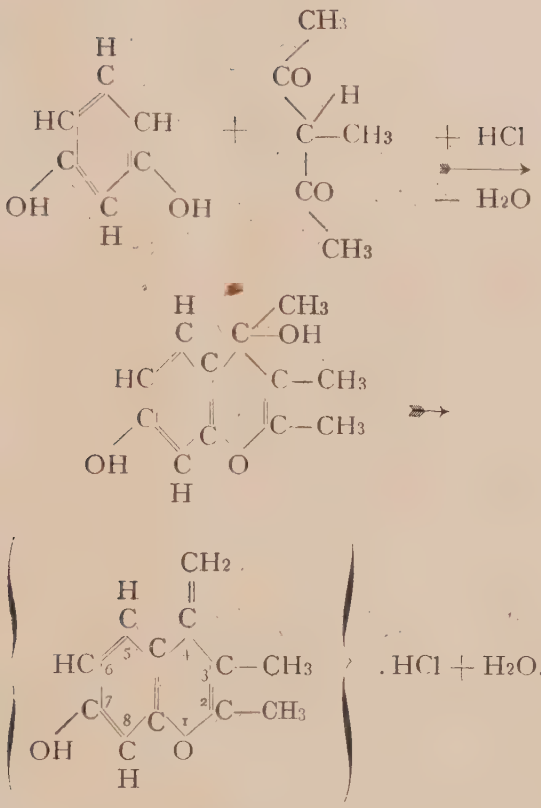
wird auf die nämliche Weise wie die vorherbeschriebenen Chlorwasserstoffadditionsprodukte gewonnen. Die Komponenten vereinigen sich unter dem Einfluss des Kondensationsmittels zu einem Benzopyranolderivat, das ein Molekül Chlorwasser- und ein Molekül Kristallwasser besitzt und die empirische Formel

$$C_{12}H_{15}O_3.HCl + H_2O$$

aufweist.

Der Vorgang findet Ausdruck durch folgendes Schema:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36. 190 [1903].

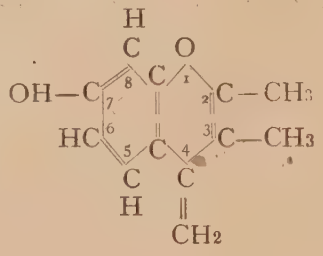


Es ist also aufzufassen als Hydrochlorid des
2,3-dimethyl-4-anhydromethyl-
7-oxy-[1,4-benzopyranols].

Es ist nur aus absolutem Alkohol umkristallisierbar und bildet dann zitronengelbe Nadeln.

Die Farbstoffbase wird aus der salzsauren Solution des Hydrochlorates mittelst wässeriger Natriumacetatlösung in Form von ziegelroten, mikroskopisch erkennbaren Kristallen erhalten. Nach

dem Trocknen im Toluolbad bei 105° besitzt die Base nach den Analysenresultaten die empirische Formel $C_{12}H_{12}O_2$, woraus sich dafür die Anhydroformel



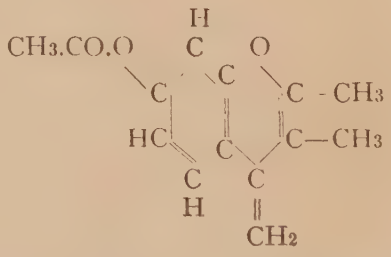
= 2,3-dimethyl-4-anhydromethyl-7-oxy-[1,4-benzopyranol]

ergibt.

Das

Acetylprodukt

lässt sich aus dem Hydrochlorid mittelst Natriumacetat und Essigsäureanhydrid darstellen. Es konnte nur in amorphem Zustand erhalten werden und besass moosgrüne Färbung, die jedoch bei längerem Stehen an der Luft missfarben wird. Die empirische Formel $C_{14}H_{14}O_3$ lässt den Schluss auf folgende Konstitution zu:



= 2,3-dimethyl-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1,4-benzopyranol].

Das

Pikrat

stellt — auf gewöhnlichem Wege gewonnen — glitzernde, gelbe, reguläre Kristalle vor, die ohne Umkristallisation sofort analysenrein sind und kein Kristallwasser besitzen. Es setzt sich zusammen aus 1 Molekül 7-Oxybenzo-2,3-dimethyl-4-anhydromethylpyranol und einem Molekül Pikrinsäure:

$C_{12}H_{12}O_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Von anderen Additionsprodukten wurde noch das

platinchlorwasserstoffsaure Salz[1])

$(C_{12}H_{12}O_2)_2H_2PtCl_6$

und das

goldchlorwasserstoffsaure Salz[2])

$C_{12}H_{12}O_2.HAuCl_4$

in charakteristischen Kristallen erhalten.

Spaltung
des
Resorcin-Methylacetylacetonkondensationsproduktes.

Im Vorhergehenden wurde bereits gesagt, dass die Spaltung vermittelst Alkali die besten Rückschlüsse auf die Konstitution derartiger Kondensationsprodukte ziehen lässt. Unterwirft man letztere in ätzkalischer Lösung der Destillation, so erhalten wir — da sie gegen heisse Aetzlauge sehr unbeständig sind — Spaltungsprodukte, die die relative Stellung der Seitenkette zu den Phenolhydroxylen erkennen lassen.

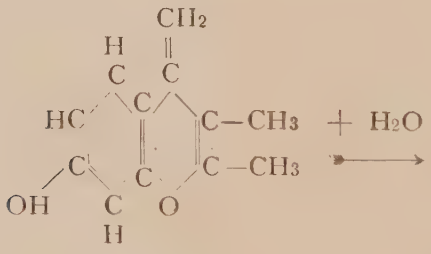
---

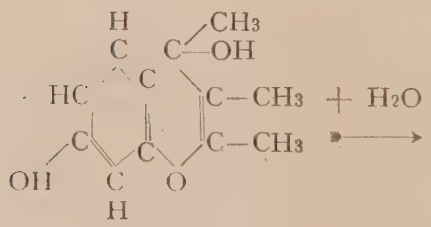
[1]) Berichte der deutschen chem. Ges. 36, 192 [1903].
[2]) Berichte der deutschen chem. Ges. 36, 192 [1903].

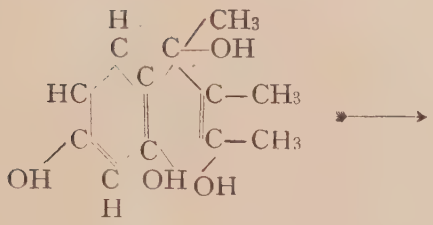
Im Folgenden soll deshalb eine derartige Spaltung genauer schematisiert werden und zwar ist das Resorcin-Methylacetylacetonkondensationsprodukt zu diesem Zweck gewählt worden. Es liessen sich dabei als Spaltungsprodukte nachweisen:

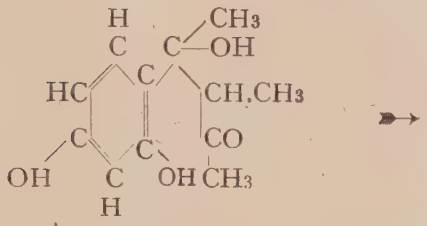
Methylaetylketon, Resacetophenon,
Resorcin und Essigsäure.

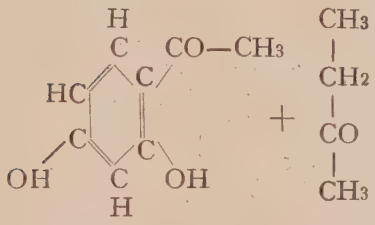
Die Spaltung — die durch mässig konzentriertes Aetzkali herbeigeführt wird — findet ihre Erklärung in folgender Annahme. Die Aufspaltung des heterocyclischen Ringes erfolgt an dem im Kern befindlichen Sauerstoffatom. Durch weitere Einwirkung des Aetzkalis tritt Ketonspaltung ein, so dass wir ein Molekül Keton und ein Molekül Dioxyketon erhalten:





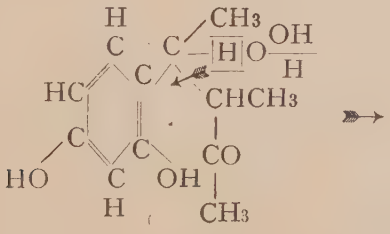


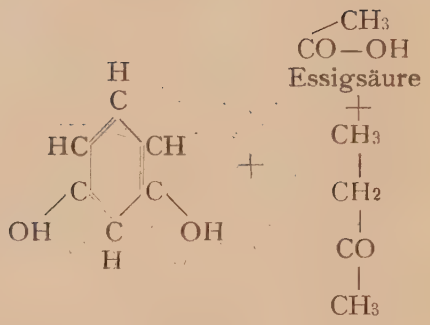




= 2,4-Dioxyacetophenon (Resacetophenon) = Methylaceton (Methyläthylketon)

Da ausser den beiden Produkten jedoch auch Resorcin und Essigsäure entstanden sind, so hat die Spaltung in sekundärer Weise auch in folgender Art stattgefunden:

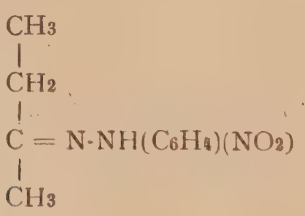




Resorcin Methyläthylketon.

Die einzelnen Spaltungsprodukte wurden auf folgende Weise identifiziert:

Das Methyläthylketon, das schon dem Siedepunkte nach als solches glaublich erschien, wurde durch Zusatz von p-Nitrophenylhydrazin in Eisessiglösung in ein Hydrazon verwandelt, dem die empirische Formel: $C_{10}H_{13}O_2N_3$ eigen war. Seiner Konstitution nach:



dürfte dieser Körper als Methyläthylketon-p-nitrophenylhydrazin oder

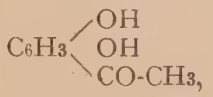
β [4-Nitrophenyl]hydrazonbutan

bezeichnet werden.

Dasselbe wurde in schön glitzernden, goldgelben Nadeln erhalten.

Zum Vergleich wurde dieser Körper aus käuflichem Methyläthylketon ebenfalls hergestellt und wies mit dem aus dem Spaltungsprodukte Gewonnenen sowohl in Bezug auf Schmelzpunkt als auch in Hinsicht auf seine Zusammensetzung vollständige Analogie auf.

Das Resacetophenon



das aus dem Gemenge des Destillationsrückstandes isoliert und nach oftmaliger Reinigung in Form langer weisser Nadeln erhalten wurde, zeigte folgende charakteristische Eigenschaften:

1. Wies es den für diesen Körper angegebenen Schmelzpunkt von 142—143° auf,

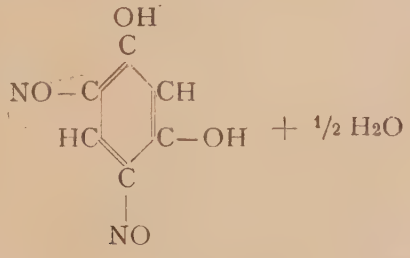
2. gab eine Spur in Wasser gelöst nach Zugabe eines Tropfens Eisenchlorid die weinrote Färbung und

3. stimmte das Analysenresultat überein.

Das

Resorcin

welches ebenfalls im Destillationsrückstand enthalten war, wurde mittelst Salzsäure und Natriumnitrit in 2,4-Dinitrosoresorcin übergeführt:



Das Analysenresultat lässt diesen Körper mit $^1/_2$ Molekül Wasser kristallisieren, eine Beobachtung, die auch Fritz *Oberheide* machte, der ebenfalls das Verhalten im Capillarröhrchen in gleicher Weise wie ich festgestellt hatte, allerdings im Gegensatz zu den von *Alb. Fitz*[1]) aufgestellten Eigenschaften.

Die Entstehung der **Essigsäure** endlich wurde durch die Kakodylreaktion nachgewiesen.

IV.

Kondensationsprodukt aus o-oxyhydrochinon und Methylacetylaceton.

Das nach der Vorschrift von *Thiele*[2]) hergestellte o-oxyhydrochinon kondensiert sich mit dem 1,3-Diketon unter den bei den homologen Verbindungen angegebenen Bedingungen zu hellgelben, seidenglänzenden Nadeln, die der Analyse zufolge die empirische Zusammensetzung

$$C_{12}H_{12}O_3.HCl + 2^1/_2H_2O$$

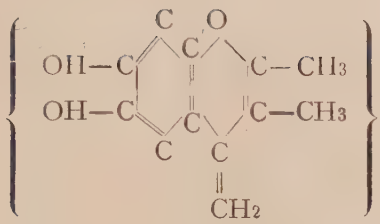
besitzen.

Der Vorgang, der sich bei der Kondensation abspielt, ist analog dem bei der Pyrogallolverbindung und dürfte von einer näheren Schematisierung abgesehen werden können.

Ohne dass bei diesem Körper der Kristallwassergehalt — aus bereits angegebenen Gründen — bestimmt werden konnte, ist als logische Schlussfolgerung folgende Konstitutionsformel anzunehmen:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 632.

[2]) Thiele Ann. 311, 341 und Ber. d. d. chem. Ges. XXXI, 1247.



. HCl + 2 ½ H_2O

= 2,3-dimethyl, 4-anhydromethyl,
6,7-dioxy-[1,4-benzopyranol]-hydrochlorid,

Das

Pikrat

setzt sich aus einem Molekül obengenannter Verbindung und einem Molekül Pikrinsäure zusammen. Es kommt ihm also die empirische Formel

$C_{12}H_{12}O_3.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$

zu. Man gewinnt es durch Vereinigung der Komponenten, welche man in alkoholischer Lösung bei Siedetemperatur auf einander einwirken lässt und dadurch gelbe Nadeln als Additionsprodukt erhält.

V.

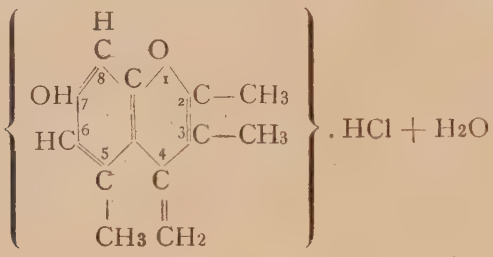
Kondensationsprodukt aus Orcin und Methylacetylaceton.

Das Phenol bildet unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure mit dem 1,3-Diketon ein Chlorwasserstoffadditionsprodukt von schönen, zitronengelben Nädelchen, deren Analyse die empirische Formel

$C_{13}H_{17}O_3Cl$

anzeigt. Die Konstitution dieses Körpers, der sich in analoger Weise aufbaut wie bei den vorher-

gehenden Hydrochloraten schematisiert wurde, wird durch folgende Strukturformel ersichtlich:



und ist als Hydrochlorid des

2,3,5-trimethyl-4-anhydromethyl-
7-oxy-[1,4-benzopyranols]

zu bezeichnen.

Das

Picrat

gelbe, glitzernde Nadeln, erhält man wie das vorhergehende; seine Zusammensetzung ist

$$C_{13}H_{14}O_2.C_6H_2(OH)(NO_2)_3.$$

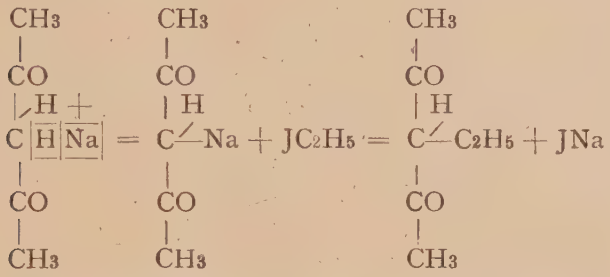
D. Kondensation von Aethylacetylaceton mit Resorcin.

Das Aethylacetylaceton.

Bei der Darstellung desselben hielt ich mich an die Vorschrift, die *A. Combes* für Methylacetylaceton gibt und wird im experimentellen Teil weiter ausgeführt werden.

Ich liess äquimolekulare Mengen von käuflichem Acetylaceton auf Natrium einwirken. Durch dieses Metall wurde ein Wasserstoffatom der Methylengruppe unter Wasserstoffentwicklung substituiert.

Liess ich weiterhin auf dieses feste Natriumsalz die berechnete Menge Jodäthyl einwirken, so erhielt ich das Aethylacetylaceton als ätherisch riechende Flüssigkeit.

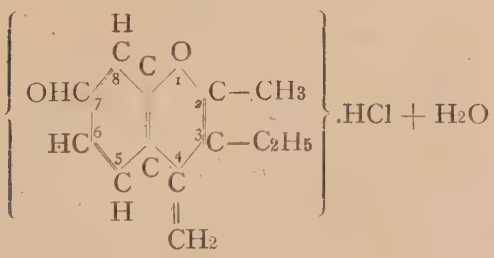


Kondensationsprodukt aus Resorcin und Aethylacetylaceton.

Lässt man in eisessigsaurer Lösung unter dem kondensierend wirkenden Mittel der gasförmigen Salzsäure beide Komponenten aufeinander einwirken, so findet Vereinigung in der Weise statt, wie er zu Anfang des theoretischen Teils Erwähnung fand. Das resultierende Produkt, welches in diesem Falle längere Zeit zur Auskristallisation beansprucht, stellt grünlichgelbe Täfelchen vor von der empirischen Zusammensetzung:

$C_{13}H_{17}O_3Cl.$

Strukturformel:



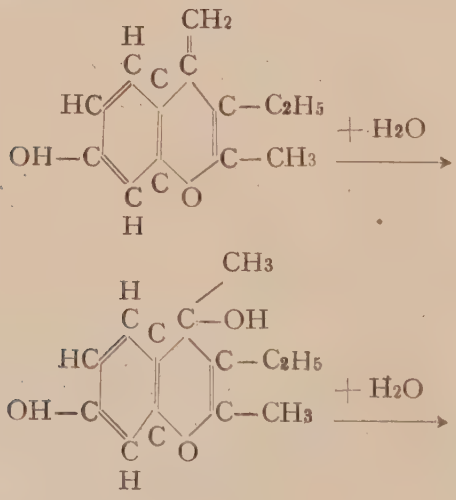
Als Hydrochlorid des 2 methyl, 3 äthyl — 4 anhydromethyl — 7 oxybenzo [1,4 benzopyranols] findet es seine Bezeichnung.

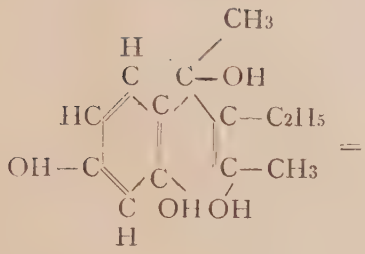
Spaltung des Aethylacetylaceton-Resorcinkondensationsproduktes.

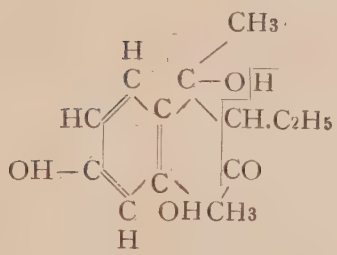
Um die Konstitution obiger Verbindung zu ermitteln, wurde das Hydrochlorid nach der *Piccard*schen Methode der Spaltung mittels wässerigen Aetzkalis unterzogen.

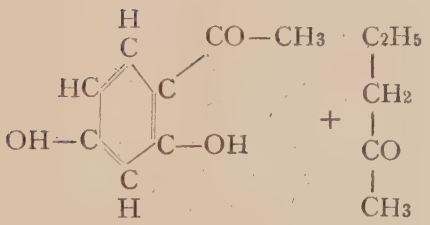
Die theoretisch denkbaren Spaltungsprodukte waren Methylpropylketon, Resacetophenon, Resorcin und Essigsäure. Mit Ausnahme des Resorcins erhielt ich auch sämtliche erwähnte Produkte, die als solche charakterisiert wurden.

Es tritt also auch hier Ketonspaltung ein. Der Vorgang wird am besten durch folgendes Schema veranschaulicht:









Resacetophenon

Methylpropylketon
(2 Pentanon)

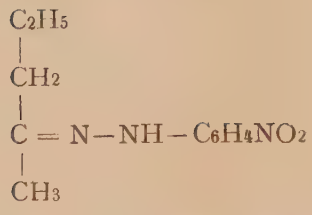
Das

Methylpropylketon,

das bei der Spaltung als Destillationsprodukt erhalten wurde, wurde durch Überführung in Hydrazon vermittels p-nitrophenylhydrazin als solches identifiziert, dem die Zusammensetzung

$C_{11}H_{15}O_2N_3$

und die Konstitution



zuerkannt werden muss. Diese Verbindung kann als

Methylpropylketon - p - nitrophenylhydrazin

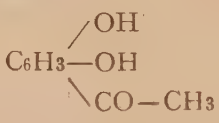
oder auch als

β [4 Nitrophenyl] hydrazonpentan

bezeichnet werden.

Es bildet orangerote Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und sich in Alkali mit der für Hydrazone charakteristischen roten Farbe lösen.

Das **Resacetophenon**,



das aus dem Destillationsrückstand isoliert wurde, wurde einerseits durch den Schmelzpunkt von 142 bis 143° charakterisiert, anderseits dadurch, dass eine geringe Menge, in Wasser, gelöst mit einer Spur Eisenchloridlösung die eigenartig weinrote Färbung veranlasste.

Endlich wurde die

Essigsäure

durch die Kakodylreaktion nachgewiesen.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Ausgangsmaterials

$$CH_3-CO-C<^{H}_{CH_3}-CO-CH_3$$

Methylacetylaceton
[oder 3-Methyl 2,4-Pentandion]

Nach der Vorschrift, die im theoretischen Teil angegeben wurde, wird Natriumdraht zu einem Gemisch von Acetylaceton und absolutem Aether gegeben. Unter Wärme- und Wasserstoffentwicklung wird das Natriumsalz gebildet und auf dieses feste Produkt Jodmethyl im Einschlussrohr der Einwirkung bei 140° ausgesetzt. Der nähere Vorgang soll im folgenden bei der analog verlaufenden Bildung des Aethylacetylacetylacetons eingehender besprochen werden.

Allgemeine Methode zur Kondensation der mehrwertigen Phenole mit 1,3-Diketonen.

Gibt man zu den flüssigen β-Diketonen die betreffenden Phenole in kalt gesättigter Eisessiglösung und leitet in diese Mischung, womöglich unter Zugabe einiger Tropfen Essigsäureanhydrid, längere Zeit gut getrocknetes Salzsäuregas anfangs unter Kühlung ein, so findet Kondensation statt, was äusserlich sich bald sichtbar macht, indem nach kurzer Zeit bereits ein Farbenumschlag eintritt.

Bei den meisten Kondensationen gelang es, nach Verlauf einiger Stunden das gewünschte Kondensationsprodukt als kristallinische Masse zu erhalten; ausnahmsweise war es auch nötig, die Kristallisation dadurch herbeizuführen, dass man nach 6—8 stündigem Einleiten die zähflüssig gewordene Masse in verschlossenem Gefässe längere Zeit auf Eis stellte oder auch im ungünstigsten Falle der mit Salzsäuregas gesättigten Lösung das gleiche Volumen absoluten Aethers zusetzt und darauf nochmals einige Zeit das Kondensationsmittel einwirken lässt.

Die erhaltenen Produkte wurden — unter Berücksichtigung der Löslichkeitsverhältnisse — nach dem Absaugen mit salzsäurehaltigem Alkohol und Aether ausgewaschen und zur Analyse aus angesäuertem Alkohol oder auch aus ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure umkristallisiert.

Zur Analyse müssen diese salzsauren Kondensationsprodukte eine äusserst vorsichtige Behandlung erfahren. Im evacuierten Exsiccator dürfen sie nicht getrocknet werden, da sie den Chlorwasserstoff teilweise wieder verlieren. Die besten Resultate erzielte ich, wenn sie nach sorgfältigem Auswaschen mit absolutem salzsäurehaltigen Alkohol-Aether fein verteilt auf einem Uhrglase ausgebreitet und zwischen 2 Tontellern an der Luft — je nach der Zersetzlichkeit der Substanz — $^1/_2$—3 Stunden getrocknet und dann sofort verbrannt wurden.

Es ist mitunter sehr schwer, bei diesen Produkten befriedigende Analysenresultate zu erhalten, da das Verhalten der einzelnen Hydrochloride in-

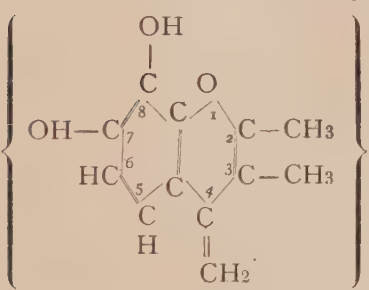
dividuell ist, bei manchen findet sehr rasch Zersetzung statt, indem Chlorwasserstoff entweicht; andererseits aber besteht die Gefahr, dass bei kurzem Stehen an der Luft die Substanz noch nicht volkommen getrocknet ist.

Kondensationsprodukte zwischen Phenolen und Methylacetylaceton.

I.

Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Methylacetylaceton.

Das Hydrochlorid des
2,3-dimethyl-4-anhydromethyl-
7,8-dioxy-[1,4-benzopyranols].



. HCl + H_2O

Mol. 258, 5

= $C_{12}H_{12}O_3$. HCl + H_2O.

Kondensation.

5 g Methylacetylaceton und 5 g Pyrogallol wurden in 15 ccm Eisessig, dem ca. 3 Tropfen Essigsäureanhydrid zugesetzt waren, gelöst und in diese Solution (anfangs unter Kühlung) sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas in langsamem Strom eingeleitet.

Die Flüssigkeit färbte sich alsbald rotbraun. Nach 2½ stündigem Einleiten von Salzsäuregas

wurde die zähflüssige Masse an kühlem Orte verschlossen aufbewahrt und über Nacht stehen gelassen.

Das Kondensationsprodukt schied sich kristallinisch ab und wurde nach dem Abfitlrieren mit HCl haltigem Aether so lange gewaschen, bis kein Geruch nach Eisessig wahrgsnommen werden konnte.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus salzsäurehaltigem, verdünntem Alkohol ergab die Analyse nach mannigfachen Versuchen erst dann das gewünschte Resultat, wenn die Substanz mit absolutem Alkohol und dann mit absolutem Aether, dem beide eine Spur conc. HCl zugesetzt wurde, gut ausgewaschen, auf ein Uhrglas fein verteilt und nach nur halbstündigem Liegen zwischen 2 Tontellern an der Luft der Verbrennung zugeführt wurde.

Für $C_{12}H_{12}O_3.HCl + H_2O = 258{,}5$.

Berechnet:	Gefunden: [1])	
	I.	II.
C = 55,7 %	C = 55,63 %	C = 55'58 %
H = 5,8 %	H = 5,92 %	H = 6,10 %
Cl = 13,82 %		Cl = 13,94 %

[1]) *Sämtliche in dieser Arbeit angegebene Analysen wurden mit dem von mir konstruierten und beschriebenen Apparat auf* **automatischem** *Wege ausgeführt; siehe Ber. d. d. chem. Ges. XXXV 1978 [1902] und Chemikerzeitung [1902] No. 46* **„Verfahren zur selbsttätigen Regulierung der Kohlensäure- oder Stickstoff-Entwicklung bei Verbrennungen“.**

I. 0,1594 g Subst. gaben 0,3251 g CO_2 u. 0,0849 g H_2O

II. 0,1707 g „ „ 0,3479 g CO_2 „ 0,0973 g H_2O
0,1625 g „ „ 0,0916 AgCl.

Die Chlorbestimmungen können in der Weise ausgeführt werden, dass man die Hydrochloride in stark verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst und das Chlor mit Silbernitrat fällt, worauf man das gebildete Chlorsilber im Gooch'schen Tiegel zur Wägung bringt.

Die Kondensation verläuft nahezu quantitativ. Die Umkristallisation geht wegen der verhältnismässig schweren Löslichkeit in salzsäurehaltigem Alkohol ohne merklichen Verlust sehr rasch vor sich.

Dieses Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet schön orangerote feine Nädelchen, die ein Molekül Kristallwasser enthalten. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine zitronengelbe Lösung, die keine Fluoreszenz zeigt.

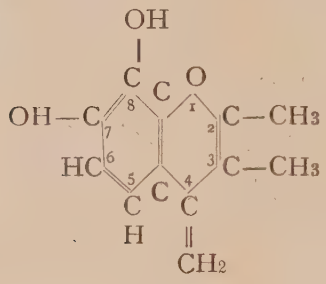
Löst man das Kondensationsprodukt in reinem Wasser, so findet teilweise Dissociation statt, was sich durch den Farbenumschlag bemerkbar macht.

Aus der salzsauren Lösung lässt sich die Farbstoffbase durch Acetate rotbraun fällen.

In den gewöhnlichen organischen Solventien löslich, ist die Substanz in Benzol sehr schwer, in Ligroin unlöslich. Mit Natronlauge erhält man eine Schwarzfärbung ohne Fällung. Die alkoholische Lösung gab mit Ammoniak versetzt karminrote Färbung, die im Ueberschuss verschwand.

Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen verkohlt die Substanz gegen 240°.

Darstellung der Farbstoffbase aus dem Pyrogallol-Methylacethylaceton-Kondensationsprodukt.



Mol 204

$= C_{12}H_{12}O_3$

2 g Hydrochlorid wurden in siedendem Wasser gelöst und nach dem Erkalten 25%iges Natriumacetat im Überschuss hinzugegeben. Es fiel sogleich ein braunroter amorpher Niederschlag zu Boden. Derselbe wurde in Alkohol gelöst, mit H_2O wieder gefällt, gut abgesaugt und zuerst im Vacuumexsiccator, dann im Sandbad bei ca. 80° getrocknet und stellte ein amorphes dunkelkarminrotes Pulver dar.

Ein Versuch, es auf andere Weise kristallinisch zu erhalten — was bekanntlich gerade bei den Farbstoffbasen von grosser Schwierigkeit ist — führte zu befriedigendem Resultat.

Es wurden 2 g Hydrochlorid in Wasser bis zur kalten Sättigung gelöst und dazu eine ebenso gesättigte Lösung von Natriumacetat — beide

Lösungen in der Siedehitze — zugegeben und durch Stellen in heisses Wasser langsam erkalten gelassen. Über Nacht schied sich die Base kristallinisch ab, die ohne Umkristallisation der Analyse unterworfen wurde. Da neben dem kristallinischen Produkt mikroskopisch etwas amorphe Substanz nachzuweisen war — die bekanntlich schwierig vollständig trocknet — mag dies als Grund der etwas geringeren Genauigkeit der Analyse gelten.

Eine Umkristallisation gelang mir nicht.

Für $C_{12}H_{12}O_3 = 204$

Berechnet:	Gefunden:	
	I	II
C = 70,58	C = 70,07	C = 69,93;
H = 5,88	H = 5,61	H = 5,86.

I. 0,1963 g Substanz gaben 0,5043 g CO_2 und 0,0992 g H_2O;

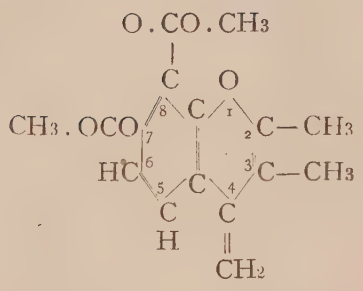
II. 0,2898 g Substanz gaben 0,7430 g CO_2 und 0,1529 g H_2O.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Eisessig, Chloroform, ferner in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Nitrobenzol, Benzol, Pyridin, ist schwer resp. unlöslich in Essigäther, Ligroin und Aether.

Acetylierungsprodukt der Pyrogallol-Methylacetylaceton-kondensation.

Das

2,3 dimethyl, 4 anhydromethyl,
7,8 diacetoxy — [1,4 benzopyranol].



Mol. 288

$= C_{16}H_{16}O_5.$

2 gr. Hydrochlorid wurden in eisessigsaurer Lösung mit 2 gr wasserfreiem, geschmolzenem Natriumacetat (hergestellt durch Glühen in der Platinschale) im Ueberschuss versetzt und einige ccm Essigsäureanhydrid zugegeben, darauf vorsichtig erwärmt bis ca. 80°, so dass die anfangs rote Farbe in hellgelbe überschlägt, Eisessig bis zur völligen Lösung zugegeben, mit etwas Wasser versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene amorphe Substanz wurde in Aethylalkohol gelöst und durch Wasser wieder gefällt und bildet so ein hellgelblichgrünes, in der Reibschale stark elektrisches Pulver, das zuerst im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure und dann im Wasserstoffstrom bei 40—50° getrocknet wurde.

Um dieses Acetylprodukt eventuell kristallinisch zu erhalten, wurde noch folgender Versuch angestellt:

1,5 gr Hydrochlorid wurden mit 3 gr geschmolzenem Natriumacetat in ca 30—40 gr Eisessig und ca 10 gr Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht bis

zum völligen Farbenumschlag in grün. Diese Lösung wurde etwas in der Kälte stehen gelassen, wodurch sich ein wenig Substanz ausschied, die durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Lösung gebracht werden konnte. Nach dem Filtrieren wurde die Solution nochmals mit geringer Menge Wasser versetzt, so dass eine kaum sichtbare Trübung eintrat. Ueber Nacht in der Kälte stehen gelassen, schied sich das Acetylprodukt wiederum amorph aus, doch schien das nach der zweiten Methode hergestellte Produkt reiner zu sein. Es wurde für die Analyse auf dieselbe Art getrocknet.

Für $C_{16}H_{16}O_5 = 288$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 66,67 %;	C = 66,10 %;	C = 66,32 %;
H = 5,59 %;	H = 5,72 %;	H = 5,62 %.

I. 0,1775 gr Substanz gaben 0,4302 gr CO_2 und 0,0915 gr H_2O.

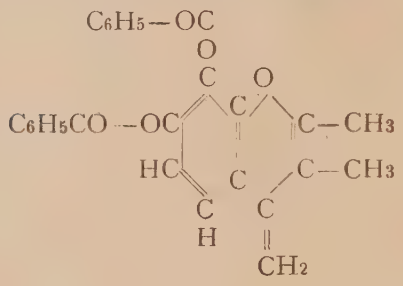
II. 0,1536 gr Substanz gaben 0,3735 gr CO_2 und 0,0777 gr H_2O.

Im Kapillarröhrchen erhitzt, sintert die Substanz bei 135° zusammen, um bei 148° zu schmelzen.

Das Acetylprodukt ist in Eisessig mit schön grüner Farbe löslich, löst sich ferner in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester; ist unlöslich in Aether und Ligroin.

In verdünntem Alkali ist es — im Gegensatz zur Base — in der Kälte unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe ohne Fluoreszenz.

Versuch der Benzoylierung des Pyrogallol-Methylacetyl-acetonkondensationsproduktes.



Nach der Methode von Einhorn-Hollandt hat *Anselmino* [1]) Benzoylierung eines Phenols ausgeführt, indem er Benzoylchlorid in Pyridinlösung einwirken liess, und nachdem er das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen, dasselbe in einen Liter verdünnte Schwefelsäure goss.

Zum Versuche löste ich 2 gr meines Chlorwasserstoffadditionsproduktes in 15 gr Pyridin auf, wodurch eine karminrote Lösung entstand, zu der ich 3 gr Benzoylchlorid in 15 gr Pyridin zusetzte.

Nachdem das Gemisch 24 Stunden gestanden war, goss ich es in 1 Liter verdünnter Schwefelsäure, wodurch sich bald eine schmierige, rotbraune Masse ausschied, die nach dem Abfiltrieren in absolutem Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht wurde, jedoch nach der Filtration nur eine dünne, schmierige Masse erscheinen liess.

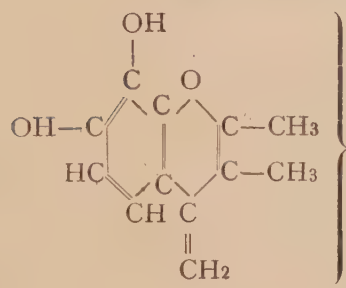
Auch ein anderer Versuch, das Dibenzoylprodukt herzustellen, indem das Hydrochlorid in überschüs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXXV, (1902) 4099.

sigem 2% Natriumalkoholat gelöst und mit Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt wurde, schlug fehl.

Es wurde hierauf versucht, eine Dimetylierung herbeizuführen, indem 2 g Hydrochlorid in 200 ccm Methylalkohol, in denen 0,2 g Na enthalten waren, gelöst wurden. Dazu wurden 3 g Jodmethyl zugegeben, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann wieder 0,2 g Natrium und 20 ccm Methylalkohol zugegeben. Doch war auch dieser Versuch ohne Resultat.

Pikrinsäureverbindung des Pyrogallol-Methylaceton-kondensationsproduktes.



$C_6H_2.(OH)(NO_2)_3$

Mol. 433

$= C_{18}H_{15}O_{10}N_3.$

2 g Hydrochlorid wurden in der zur Lösung nötigen Menge Alkohol gelöst und zu dieser siedenden Solution eine 10% ige, siedende, alkoholische Lösung von Pikrinsäure zugegeben.

Nach kurzer Zeit schieden sich Krystalle aus, die, ohne Umkrystallisation der Analyse unterworfen, folgendes Resultat gaben:

Für $C_{18}H_{15}O_{10}N_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,8 %;	C = 50,3 %;
H = 3,49 %;	H = 3,42 %;
N = 9,7 %;	N = —

0,1912 g Subst. gaben 0,3529 g CO_2 u. 0,059 g H_2O.

Erst nach erfolgter Umkristallisation aus pikrinsäurehaltigem Alkohol und längerem Trocknen im evacuierten Exsiccator ergab die Analyse ein befriedigendes Resultat;

Berechnet:	Gefunden:
C = 49,8 %;	C = 49,94 %;
H = 3,49 %;	H = 3,52 %;
O = 9,7 %;	N = 9,8 %.

0,1540 g Subst. gaben 0,2820 g CO_2 u. 0,0489 g H_2O
0,1520 g „ „ 12,9 ccm N bei 11,6° u. 738 mm.

Das Pikrat stellt schön dunkelorangerote Nädelchen vor, die im Kapillarröhrchen bei 195—200° verkohlen.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Aceton, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol — in beiden letzteren Lösungsmitteln unter Farbenveränderung — und ist unlöslich in Aether und Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe ohne Fluoreszenzerscheinung.

Ferner wurde folgender Versuch ausgeführt, um ein

platinchlorwasserstoffsaues Salz

zu erhalten:

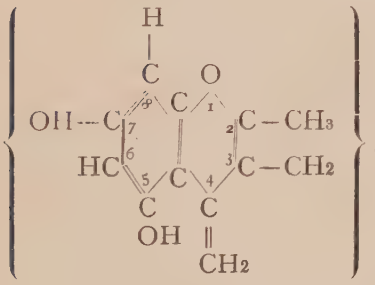
Das Hydrochlorid wurde in stark verdünnter HCl gelöst und dazu eine 10 %ige Platinchlorid-

lösung zugegeben. Das ausgeschiedene kristallinische Produkt zeigte jedoch nach dem Glühen keinen Platinrückstand, was auf die schwerlöslichkeit des Chlorwasserstoffadditionsproduktes zurückzuführen sein dürfte. Es kristallisierte in konzentrierter Lösung stets wieder das Ausgangsmaterial aus, während in verdünnter Lösung keine Kristallisation im gewünschten Sinne mehr stattfand.

Kondensationsprodukt aus Phloroglucin und Methylacetylaceton.

Das Hydrochlorid des

2,3-dimethyl, 4-anhydromethyl-
5,7-dioxy-[1,4-benzopyranols].



. HCl + 1 H_2O

Mol. 258, 5

= $C_{12}H_{15}O_4Cl$.

5 g Methylacetylaceton und 5 g käufliches Phloroglucin — das zuerst einer Reinigung unterzogen wurde[1]) — wurden in möglichst wenig Eisessig in der

[1]) Das käufliche Phloroglucin ist in Bezug auf seine Reinheit sehr verschieden. Meistens enthält es Diresorcin. Um es von letzterem zu befreien, werden 7 gr Phloroglucin in 42 ccm Eis-

Wärme gelöst und nach erfolgter Abkühlung und Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrids — anfangs unter Kühlung gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Kondensationsprodukt aus und wurde in geschlossenem Gefäss zwecks vollständiger Kristallisation an kühlem Orte über Nacht stehen gelassen.

Das abgeschiedene Produkt wurde abfiltriert, mit absolutem salzsäurehaltigem Alkohol und Aether ausgewaschen und nach erfolgter Umkristallisation aus angesäuertem Alkohol und Auswaschen mit absolutem Alkohol und absolutem Aether, in dem etwas HCl eingeleitet war, nach halbstündigem Trocknen an der Luft zur Analyse gebracht.

Enthält der Körper 1 Mol. Kristallwasser, so berechnet sich für die empirische Formel

$$C_{12}H_{15}O_4Cl = 258{,}5.$$

Berechnet:	Gefunden:
	I.
C = 55,7 %;	C = 56,2 %;
H = 5,8 %;	H = 4,9 %;
Cl = 13,8 %;	Cl = 14,11 %;
Nach nochmaliger Umkristallisation:	
II.	III.
C = 55,70 %;	C = 55,52 %;
H = 6,02 %;	H = 6,01 %;
Cl = 13,95 %;	Cl = —.

essig bei 60° kurze Zeit digeriert. Dadurch geht fast ausschliesslich nur Phloroglucin in Lösung, während das Diresorcin abfiltriert werden und von der angewandten Menge abgezogen werden kann.

I. 0,1260 gr. Substanz gaben 0,2600 gr CO_2 und 0,0565 gr H_2O.

0,1415 gr Substanz gaben 0,08075 gr AgCl.

Die Chlorbestimmung wurde analog dem Hydrochlorid des Pyrogallolkondensationsproduktes durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Fällen mit Silbernitrat ausgeführt.

II. 0,2355 gr Substanz gaben 0,4810 gr CO_2 und 0,1278 gr H_2O.

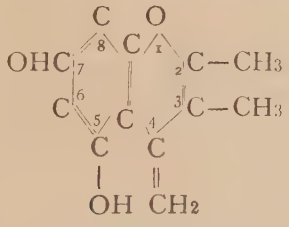
0,1405 gr Substanz gaben 0,0793 gr AgCl.

Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet feine Nädelchen von bräunlich gelber Farbe, die im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei 270° anfangen zu verkohlen.

Die Substanz ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Aether, Ligroin, Aceton und Benzol.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Kondensationsprodukt mit hellgelber Flamme ohne Fluoreszenz.

Darstellung der Farbstoffbase aus dem Phloroglucin-Methylacetylacetonkondensationsprodukt.



Mol. 222

$= C_{12}H_{14}O_4$.

2 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurden in Methylalkohol in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten und Filtrieren mit 25% wässriger Natriumacetatlösung im Ueberschuss versetzt. Nach kurzer Zeit fiel ein feiner amorpher, gelblicher Niederschlag zu Boden. Die Abscheidung gelingt am besten, wenn man zu der heissen alkoholischen Lösung etwas Wasser zugibt und hierauf noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und völligem Ausfällen wurde filtriert und aus Methylalkohol umgelöst. (In Aethylalkohol viel schwieriger.)

Zunächst wurde die scharf abgesaugte und ausgewaschene Substanz im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure und dann im Wasserstoffstrom bei 100° in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Sandbade 8 Stunden getrocknet.

Die Base stellt ein amorphes, rotbraunes Pulver dar.

Um die Farbstoffbase kristallinisch zu erhalten, wurden mehrere Versuche angestellt:

So wurde zu einer äthylalkoholischen Lösung (da in Aethylalkohol das Chlorwasserstoffadditionsprodukt schwerer löslich ist als in Methylalkohol) des Hydrochlorids eine gesättigte alkoholische Solution von Natriumacetat — beide in der Siedehitze — gegeben. Ueber Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, ergab es ebenfalls kein kristallinisches Produkt.

Ferner wurde zu einer verdünnten siedenden äthylalkoholischen Lösung des Hydrochlorids eine ebensolche Lösung von Natriumacetat in der Siede-

hitze zugegeben und durch Stellen des diese Flüssigkeit enthaltenden Gefässes in heisses Wasser langsam erkalten gelassen. Es fanden sich nach ½ Stunde feine mikrokristallinische Nädelchen vor, die scharf abgesaugt und wegen des sich gebildeten Natriumchlorids gut mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Aethylalkohol unter vorsichtiger Zugabe von wenig Wasser bei langsamer Erkaltung umkristallisiert wurden.

Die auf diese Weise gewonnene Base stellte orangerote, mikrokristallinische Nädelchen vor.

Die Farbstoffbase ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig, Pyridin, schwer löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit hellgelber Earbe ohne Fluoreszenz.

Für $C_{12}H_{12}O_3 + 1\,H_2O = 222$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 64,86 %;	C = 64,82 %;	C = 64,79 %.
H = 6,30 %;	H = 6,39 %;	H = 6,41 %.

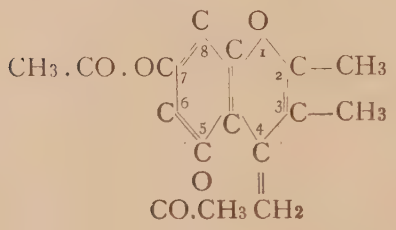
I. 0,17225 gr Substanz gaben 0,4094 gr CO_2 und 0,0992 gr H_2O.

II. 0,1498 gr Substanz gaben 0,3559 gr CO_2 und 0,0865 gr H_2O.

Acetylierungsprodukt der Phloroglucin-Methylacetyl-kondensation.

Das

2,3 dimethyl, 4 anhydromethyl-
5,7 diacetoxy-[1,4 benzopyranol].



Mol. 288

$= C_{16}H_{16}O_5$.

1,5 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurde mit 3 gr geschmolzenem Natriumacetat und ca 30—40 ccm Eisessig, ca 10 gr Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht bis ein Farbenumschlag in grün eintrat.

Diese Lösung wurde etwas in der Kälte stehen gelassen und die dadurch ausgeschiedene Masse durch vorsichtigen Zusatz von Wasser wieder in Lösung gebracht und diese Solution filtriert. Nach Zusatz von eben soviel Wasser, dass in der Kälte eine geringe Trübung entsteht, wurde das Gemenge auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung wieder erwärmt und über Nacht in der Kälte stehen gelassen.

Das ausgeschiedene Acetylprodukt war von amorpher Beschaffenheit und moosgrüner Farbe,

wurde aus Alkohol durch Zusatz von wenig Wasser einigemale umgefällt und dann zuerst im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure und dann im Wasserstoffstrom getrocknet.

Die moosgrüne Farbe des Acetylprodukts wird durch längeres Stehenlassen an der Luft heller und geht nach einigen Tagen in grau über.

Im Kapillarröhrchen verkohlt die Substanz bei 140—150°.

Sie ist löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Chloroform, nahezu unlöslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

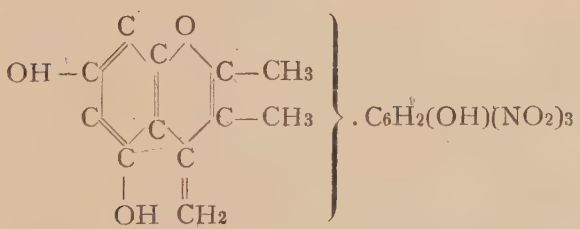
In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit rotgelber Farbe ohne Fluoreszenz.

Für $C_{16}H_{16}O_5 = 288$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,67 %;	C = 66,38 %.
H = 5,59 %;	H = 5,85 %.

0,1346 gr Substanz gaben 0,3276 gr CO_2 und 0,0787 gr H_2O.

Pikrinsaures Salz der Phloroglucin-Methylacetylaceton-kondensation.



Mol. 433

$= C_{18}H_{15}O_{10}N_3$.

1,5 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurden in Methylalkohol bis zur kalten Sättigung gelöst. Zu dieser siedenden Lösung wurde eine ebensolche 10%ige methylalkoholische Pikrinsäurelösung zugegeben. Erst nach dreitägigem Stehen begann eine langsame Kristallisation.

Weit günstiger gestaltet sich das Resultat, wenn man mit wässrigen Lösungen arbeitet:

1,5 gr Hydrochlorid wurden in salzsäurehaltigem Wasser bis zur kalten Sättigung gelöst und dazu eine kalt gesättigte, wässrige Pikrinsäurelösung — beide Solutionen in der Siedehitze — zugegeben und dann langsam erkalten gelassen.

In kurzer Zeit schieden sich schöne, gelbrote Nadeln ab, die abgesaugt und mit pikrinsäurehaltigem Aether ausgewaschen und im evacuierten Exsiccator getrocknet wurden.

Ausbeute 2,5 gr.

Erst nach wiederholter Umkristallisation aus pikrinsäurehaltigem Alkohol und wenig Wasser und Auswaschen mit pikrinsäurehaltigem Aether und Trocknen im Toluolbad bei 105° bis zur Gewichtskonstanz, ergab die Analyse übereinstimmende Resultate.

Für $C_{18}H_{15}O_{10}N_3$ = 433.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 49,88 %;	C = 49,92 %;	C = 49,91 %.
H = 3,49 %;	H = 3,51 %;	H = 3,53 %.
N = 9,7 %;	N = — %;	N = 9,8 %.

I. 0,1455 gr Substanz gaben 0,2663 gr CO_2 und 0,0460 H_2O.

II. 0,1378 gr Substanz gaben 0,2522 gr CO_2 und 0,0438 gr H_2O.

0,1503 gr Substanz gaben 13,1 ccm N bei 18° und 738 mm.

Das Pikrat, das schöne gelbrote Nadeln vorstellt, verkohlt im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen zwischen 195—202°.

In Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol und Pyridin ist die Substanz leicht, in Aether und Essigester schwer löslich, dagegen in Ligroin und Chloroform unlöslich.

Kondensationsprodukt aus Resorcin und Methylacetylaceton.

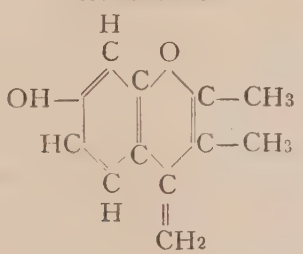
Das Hydrochlorid des

2.3 Dimethyl 4 anhydromethyl-
7 oxy[1.4 benzopyranols].[1])

10 gr Resorcin, 10 ccm Eisessig, 10 gr Methylacetylaceton und 3 Tropfen Essigsäureanhydrid.

Kondensationsmittel: Chlorwasserstoff, Citronengelbe Nadeln.

Farbstoffbase der Resorcin-Methylacetylaceton-kondensation.



Mol. 188

$= C_{12}H_{12}O_2$.

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges. XXXVI, 191 [1903].

1,5 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurde in viel starkverdünnter Salzsäure gelöst und dazu eine heisse, verdünnte, wässrige Natriumacetatlösung zugegeben. Nach dem Erkalten fiel ein karminroter, etwas glitzernder Niederschlag zu Boden, der abgesaugt und solange mit Wasser ausgewaschen wurde, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr gab. Hierauf wurde die Substanz aus Alkohol und wenig Wasser bei langsamer Erkaltung zweimal umkristallisiert und war von ziegelroter, mikrokristallinischer Beschaffenheit. Die Farbstoffbase wurde im Toluolbad bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert.

Für $C_{12}H_{12}O_2$ = 188.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 76,59 %;	C = 76,43 %;	C = 76,50 %.
H = 6,38 %;	H = 6,37 %;	H = 6,39 %.

I. 0,1507 gr Substanz gaben 0,4223 gr CO_2 und 0,0865 gr H_2O.

II. 0,1483 gr Substanz gaben 0,4160 gr CO_2 und 0,0854 gr H_2O.

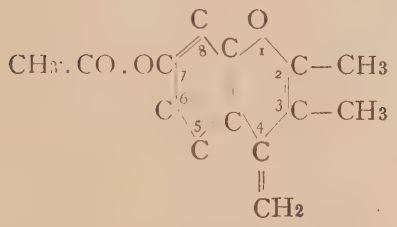
Die Farbstoffbase verkohlt im Kapillarröhrchen bei 120° – 130° und ist leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Ligroin.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit gelber Farbe und zeigt dabei schwache, schön blauviolette Fluoreszenz.

Acetylprodukt der Resorcin-Methylacetylaceton-kondensation.

Das

2.3 Dimethyl, 4 anhydromethyl,
7 acetoxy-[1.4 benzopyranol].



Mol. 230

$= C_{14}H_{14}O_{13}$.

2 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes, 6 gr Essigsäureanhydrid und 3 gr geschmolzenes Natriumacetat in 70 ccm Eisessig wurden solange vorsichtig erwärmt, bis gerade Farbenumschlag in grün eintrat und hierauf kurze Zeit auf Eis gestellt. Durch geringen Zusatz entstand eine klare Lösung, die nach dem Filtrieren nochmals mit Wasser so lange versetzt wurde, bis eben leichte Trübung eintrat. Hierauf wurde die Solution längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Die abgeschiedene, amorphe, moosgrüne Masse wurde aus Eisessig unter Zugabe von wenig Wasser umgefällt, mit Wasser sorgfältig solange ausgewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte und im evacuierten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Für $C_{14}H_{14}O_3 = 230$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,04 %;	C = 72,06 %.
H = 6,09 %;	H = 6,79 %.

0,1313 gr Substanz gaben 0,3469 gr CO_2 und 0,0803 gr H_2O.

Nach nochmaligem Umlösen und sorgfältigem Trocknen zuerst im evac. Exsiccator und dann im Wasserstoffstrom ergab die Analyse:

Für $C_{14}H_{14}O_3$ = 230.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 73,04 %:	C = 72,81 %;	C = 72,96 %.
H = 6,09 %;	H = 6,35 %;	H = 6,26 %.

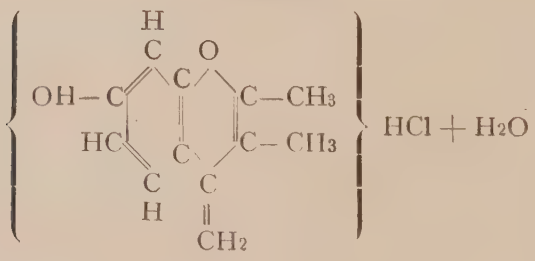
I. 0,1235 gr Substanz gaben 0,3297 gr CO_2 und 0,0758 gr H_2O.

II. 0,1481 gr Substanz gaben 0,3962 gr CO_2 und 0,0835 gr H_2O.

Das Acetylprodukt verliert bei längerem Stehen seine anfänglich schön moosgrüne Farbe und geht in eine grünlichgraue Missfarbe über.

Das Produkt ist in den meisten organischen Solventien löslich.

Spaltung des Resorcin-Methylacetylacetonkondensationsproduktes.



12 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurden in 180 ccm Wasser geschlemmt und dazu eine Lösung von 30 3r Kalilauge in 120 ccm Wasser gegeben.

Diese Mischung wurde in einem 1 Liter fassenden Rundkolben (wegen des zu Anfang auftretenden starken Schäumens) gefüllt, in dem ein Tropftrichter eingesetzt war. Beim Kochen und stetem langsamen Zutropfen von Wasser wurde durch den Liebig'schen Kühler abdestilliert. Nach mehreren Stunden wurde die sehr langsam vor sich gehende Destillation unterbrochen.

Das Destillat, das — wie im theoretischen Teil ausgeführt wurde — Methyläthylketon enthalten soll, stellte eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit dar.

Das wässrige Destillat wurde durch fraktionierte Destillation vom Wasser getrennt und destillierte zuerst bei einer Temperatur von 77—98° eine ätherisch riechende Flüssigkeit über (Menge 2.3 ccm).

(Das Methyläthylketon-Butanon hat einen Siedepunkt von 81° und stellt eine ätherisch riechende Flüssigkeit dar).

Charakterisierung des Methyläthyketons (Butanons) durch Ueberführung in Methyläthylketon-p-nitrophenylhydrazon

oder β[4-Nitrophenyl]hydrazonbutan.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C = N—NH(C_6H_4)(NO_2) \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Mol. 207

$= C_{16}H_{13}O_2N_3$.

Die oben genannten 2.3 ccm des Ketons — die den Eigenschaften nach wohl als Methyläthylketon angesehen werden durften — wurden mit 0,7 gr p-Nitrophenylhydrazin in ca 15 ccm Eisessig versetzt, ungefähr 5 Minuten gekocht und dazu 17 ccm Wasser zugegeben.

Ueber Nacht stehen gelassen schieden sich Kristalle aus, die der Farbe nach Aehnlichkeit mit p-Nitrophenylhydrazin zeigten. Dieselben wurden gut abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Zur Analyse wurde das in der Ueberschrift genannte Produkt aus Alkohol und vorsichtigem Zusatz von Wasser zweimal umkristallisiert.

Für $C_{10}H_{13}O_2N_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,97 %;	C = 58,32 %.
H = 6,28 %;	H = 6,27 %.

0,0689 gr Substanz gaben 0,1473 gr CO_2 und 0,0389 gr H_2O.

Für die geringe Menge der analysierten Substanz dürfte die Analyse noch befriedigend sein.

Das β[4-Nitrophenyl]hydrazonbutan stellt herrlich glitzernde, goldgelbe Nadeln vor, die in der Reibschale stark elektrisch sind und im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei 119,5—120° schmelzen.

Das Produkt ist löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, Ligroin, Aether und Benzol, dagegen unlöslich in Wasser.

Zum Vergleich, ob das als Spaltungsprodukt erhaltene Keton mit p-nitrophenylhydrazin dasselbe Produkt bildet als das durch Kondensation mit käuflichem Methyläthylketon, wurden 5 gr des letzteren mit 1,5 gr p-nitrophenylhydrazin in 32 ccm Eisessig versetzt und diese Lösung einige Minuten gekocht.

Nach dem Erkalten wurde Wasser bis zur schwachen Trübung zugegeben, auf dem Wasserbade wieder bis zur klaren Lösung erwärmt und über Nacht an kühlem Orte stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im evacuierten Exsiccator ohne weitere Reinigung der Analyse unterworfen:

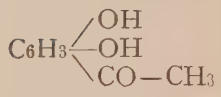
Für $C_{10}H_{13}O_2N_3$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,97 %;	C = 58,07 %.
H = 6,28 %;	H = 6,42 %.

0,1368 gr Substanz gaben 0,2913 gr Kohlensäure und 0,0791 gr Wasser.

Im Kapillarröhrchen schmolz die Substanz bei 120—120,5°.

Resacetophenon



Der nach der Spaltung vermittels Kali in dem Rundkolben sich befindliche Destillationsrückstand wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, um den grösseren Teil des Alkali zu neutralisieren und in die noch alkalische Flüssigkeit einige Stunden Kohlensäure eingeleitet.

Das phenolartige Spaltungsprodukt, das nun durch die Ueberführung des Alkali in Carbonat frei geworden ist, wurde durch viermaliges Ausäthern exrahiert. Die ätherische Lösung wurde filtriert, der Aether abdestilliert, der Rückstand über Nacht auf Eis gestellt, wodurch derselbe zu einer gelblich-weissen Masse erstarrte, die durch Abpressen auf dem Tonteller getrocknet wurde.

Durch vorsichtiges Lösen in mit Salzsäure angesäuertem Wasser und unter Zugabe von Tierkohle, schieden sich nach längerem Kochen und darauffolgender Filtration beim Erkalten lange, gelbliche Nadeln aus, die nach 4 maliger Wiederholung dieser Operation glänzend weisse Farbe zeigten und nach dem Trocknen im evacuierten Exsiccator einen Schmelzpunkt von 142—143° aufwiesen.

Eine ganz geringe Menge in Wasser gelöst gab nach Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid die charakteristische weinrote Färbung.

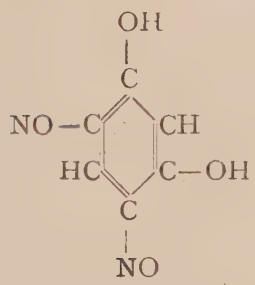
Das Spaltungsprodukt erwies sich als vollkommen übereinstimmend mit dem von *Nencki* und *Sieber*[1]) beschriebenen Resacetophenon.

Für $C_8H_8O_3 = 152$

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,2 %;	C = 62,94 %.
H = 5,3 %;	H = 5,27 %.

0,1380 gr Substanz gaben 0,3185 gr CO_2 und 0,0655 gr H_2O.

Charakterisierung des Resorcins durch Ueberführung in 2—4 Dinitrosoresorcin.



$+ \frac{1}{2} H_2O$.

Das Filtrat von Resacetophenon wurde in einer Schale eingeengt, wodurch sich grosse Kristalle abschieden. Dieser Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, wobei sich die Flüssigkeit rotbraun färbte. Von dem Ungelösten wurde abfiltriert und zu dem Filtrat verdünnte Salzsäure und Natriumnitrit gegeben, um das Resorcin in Dinitroresorcin überzuführen.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie 23, 147.

Nach kurzer Zeit schied sich eine hellbraune Substanz aus. Diese wurde abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und am Rückflusskühler mit soviel heissem Wasser versetzt, bis völlige Lösung eingetreten war. Dabei schlug nach etwa halbstündigem Kochen die Farbe von hellbraun in tiefdunkelbraun über, und es zeigte sich leider, dass Zersetzung eingetreten war.

Ein späterer Versuch mit Dinitroresorcin bestätigte dies, indem bei längerem Kochen sich die Substanz ebenfalls zersetzte.

Durch die Vorprobe stand mir jedoch noch soviel Dinitrosoresorcin zur Verfügung, dass ich das Verhalten im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen feststellen und auch — wenn auch mit sehr geringer Menge — eine Analyse ausführen konnte.

Im Kapillarröhrchen bräunte sich die getrocknete Substanz bei 138°, zeigte ganz dunkelbraune Farbe bei 157° und verpuffte bei 162—163° lebhaft.

Zum Vergleich wurde ein aus reinem Resorcin dargestelltes Dinitrosoresorcin derselben Beobachtung unterworfen. Dieses bräunte sich bei 140°, war bei 158° vollständig dunkelfarbig und verpuffte bei 164—166°.

Alb. Fitz[1]) gibt als Verpuffungspunkt 115° an, doch stimmt damit weder meine noch die von Fritz *Oberheide* gemachte Beobachtung überein.

Für $C_6H_4O_4N_2 + 2\,H_2O$ berechnet sich

C = 35,78 %;

H = 3,92 %.

[1]) Berichte d. deutschen chem. Ges. 8, 632.

Für $C_6H_4O_4N_2 + 1\ H_2O$.

$C = 38{,}71\ \%$;

$H = 3{,}22\ \%$.

Kristallisiert jedoch das Dinitrosoresorcin mit $^1/_2$ Molekül Kristallwasser, so berechnet sich für $C_6H_4O_4N_2 + ^1/_2\ H_2O = 177$.

	Gefunden:
$C = 40{,}6\ \%$;	$C = 40{,}18\ \%$.
$H = 2{,}82\ \%$;	$H = 3{,}57\ \%$.

0,08735 gr Substanz gaben 0,1287 gr CO_2 und 0,0281 gr H_2O.

Die grössere Abweichung des Analysenresultates von der theoretischen Berechnung mag seinen Grund darin haben, dass einerseits nur eine sehr geringe Menge für die Verbrennung zur Verfügung stand, anderseits das Produkt nur einer einmaligen Umkristallisation unterworfen werden konnte, während nach Angaben von Fritz *Oberheide* genauer stimmende Resultate erst nach zweimaliger Umkristallisation zu erreichen sind.

Leider stand mir zur Ausführung einer zweiten Analyse keine Substanz mehr zur Verfügung.

Nachweis der Essigsäure durch die Kakodyl-Reaktion.

Der wässrige alkalische Teil, der von der Resacetophenon enthaltenen ätherischen Lösung mittels Scheidetrichters abgehoben wurde, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch viermaliges Ausäthern extrahiert, wobei sich der Aether rotbraun färbte. Nach Abdestillation des Aethers hinterblieb eine ganz geringe Menge einer

schmierigen Masse, die den Geruch nach Essigsäure wahrnehmen liess.

Die schmierige Masse wurde deshalb mittels Wasser extrahiert, nach dem Filtrieren unter Zugabe eines Indikators (Phenolphtaleïn) mit Natronlauge titriert und die Flüssigkeit bis fast zur Trockne eingedampft. Dieser Rückstand wurde mit arseniger Säure versetzt und in einem Reagensröhrchen bis zur vollständigen Trockne erhitzt. Durch das Auftreten des charakteristischen Kakodylgeruches wurde bewiesen, dass bei der Spaltung auch Essigsäure gebildet wurde.

Pikrinsaures Salz der Resorcin-Methylacetylaceton-kondensation [1]).

Aus dem Hydrochlorid auf bekannte Weise in Form gelber Krystalle erhalten.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz des Resorcin-Methylacetylacetonkondensationsproduktes. [2])

$(C_{12}H_{12}O_2)_2\,H_2PtCl_6$.

Gut ausgebildete bräunliche Nadeln.

Das goldchlorwasserstoffsaure Salz des Resorcin-Methylacetylacetonkondensationsproduktes. [3])

$C_{12}H_{12}O_2\,.\,HAuCl_4$

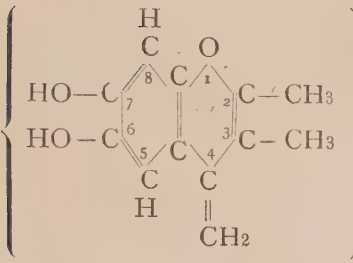
hellgelbe mikrokristallinische Substanz.

[1]) Berichte der deutschen chem. Ges. XXXVI, 191 [1903].
[2]) Berichte der deutschen chem. Ges. XXXVI, 192 [1903].
[3]) Berichte der deutschen chem. Ges. XXXVI, 193 [1903].

Kondensationsprodukt aus o-oxyhydrochinon und Methylacetylaceton.

Das Hydrochlorid des

2,3 Dimethyl, 4 anhydromethyl-
6,7 dioxy [1,4 benzopyranols].



$$\cdot HCl + 2\,{}^1/_2 H_2O$$

$$= C_{12}H_{12}O_3.HCl + 2\,{}^1/_2 H_2O = 285{,}5.$$

Das o-oxyhydrochinon bezw. dessen Triacetat stellte ich nach der Vorschrift von *Thiele*[1]) aus Chinon dar:

8,8 gr Chinon werden allmählich in ca. 25 gr käufliches Essigsäureanhydrid eingetragen, dem etwa 0,6 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind. Das Chinon löst sich unter starker Erwärmung sehr schnell auf. Man hält die Temperatur durch Kühlung auf 40—50° und giesst, wenn alles Chinon eingetragen ist und keine Wärme mehr entwickelt wird, in viel Wasser. Das Triacetat fällt als rasch erstarrendes Oel aus und wird aus Aethyl- oder besser aus Methylalkohol umkristallisiert.

Zur Kondensation benutzte ich gleich das Triacetat, das in Eisessiglösung durch die eingeleitete

[1]) Thiele, Ann. 511, 341 und Ber. XXXI 1247.

Salzsäure verseift wird und sich dann je nach dem Masse der Verseifung unter dem Einfluss der Salzsäure mit dem Methylacetylaceton kondensiert.

18 gr Triacetat des o-oxyhydrochinons, entsprechend 9 gr o oxyhydrochinon, wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und in der Wärme gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, was ca. 1/2 Stunde in Anspruch nahm. Dadurch wurde das Triacetat verseift. Nach erfolgter Abkühlung wurden ca. 10 gr Methylacetylaceton zugesetzt und wiederum ca. 12 Stunden trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach kurzer Zeit färbte sich die anfänglich nahezu farblose Flüssigkeit rot, um allmählich in tief rotbraun umzuschlagen.

Die Abscheidung von Kristallen wurde durch vorsichtiges Lösen der dickflüssigen Masse in absolutem Alkohol und Zusatz von wenig wasserfreiem Aether nebst einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure bewirkt.

Nach kräftigem Absaugen und Auswaschen mit gleicher Mischung von angesäuertem absolutem Alkoholäther und schliesslich nur mit salzsäurehaltigem absolutem Aether hinterblieb auf der Nutsche eine hellgelbe Substanz, die unter dem Mikroskop deutlich Nadeln erkennen liess.

Aus der Mutterlauge konnte noch eine grössere Menge des Chlorwasserstoffadditionsproduktes dadurch erhalten werden, dass diese zähe, braune Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers versetzt und in diese Solution nochmals Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet wurde. An kühlem Orte aufbewahrt schied sich nach zwei

Tagen der Rest des gewünschten Kondensationsproduktes aus der Mutterlauge ab.

Zur Analyse wurde das Benzopyranolderivat aus viel heissem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure umkristallisiert und stellte sodann schöne, seidenglänzende, hellgelbe Nadeln dar, die auf einem Uhrglase zwischen 2 Tontellern in üblicher Weise getrocknet wurden.

Für $C_{12}H_{12}O_3.HCl + 2\,1/2H_2O$

Berechnet:	Gefunden: I.	Gefunden: II.
C = 50,44 %	C = 50,84 %	C = 50,94 %
H = 6,30 %	H = 6,17 %	H = 6,59 %
Cl = 12,44 %	Cl = 12,74 %	Cl = 12,63 %.

I. 0,1413 gr Substanz gaben 0,2634 gr CO_2 und 0,0785 gr H_2O.

0,1325 gr Substanz gaben 0,0683 gr AgCl.

II. 0,1568 gr Substanz gaben 0,2929 gr CO_2 und 0,0930 gr H_2O.

0,1417 gr Substanz gaben 0,0724 gr AgCl.

Die Analyse I wurde nach ca. einstündigem, die Analyse II nach mehrstündigem Stehenlassen der Substanz an der Luft vorgenommen.

Würde das Chlorwasserstoffadditionsprodukt kristallisieren:

Mit 1 Mol. H_2O, so würde sich berechnen

C = 55,7 %;
H = 5,8 %;
Cl = 13,8 %.

Mit 2 Mol. Kristallwasser wäre die Zusammensetzung:

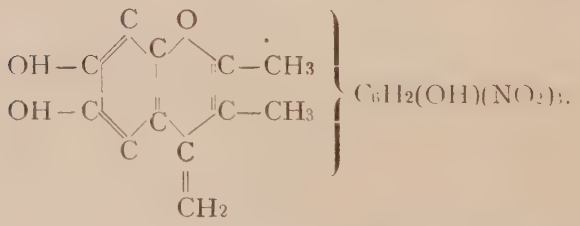
C = 52,08 %;
H = 6,14 %;
Cl = 12,84 %.

Da eine direkte Kristallwasserbestimmung wegen der Zersetzlichkeit des Hydrochlorids nicht auszuführen ist, muss den beiden Analysenresultaten nach angenommen werden, dass das salzsaure 6,7-Dioxybenzo-2,3-dimethyl-4-anhydromethylpyranol mit 2 1/2 Molekülen Kristallwasser kristallisiert.

Das Produkt ist in Aethyl- und Methylalkohol sowie Aceton mit schwacher, in Eisessig ohne Fluoreszenz leicht löslich, löst sich schwer in Benzol ohne, in Chloroform mit schwacher Fluoreszenz und ist unlöslich in Aether und Ligroin.

Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen verkohlt es bei 255—265°.

Pikrinsaures Salz der o-oxyhydrochinon-Methylacetylkondensation.



Mol. 433
= $C_{18}H_{15}O_{10}N_3$.

Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt wurde in Aethylalkohol gelöst und zu dieser siedenden Solution eine ebensolche 10 %ige Pikrinsäurelösung zugegeben. Durch Stelien des Gefässes in heisses

Wasser wurde eine allmähliche Kristallisation herbeigeführt.

Die ausgeschiedenen gelben Nadeln wurden pulverisiert und nach dem Trocknen im Toluolbad bei 103° bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse gebracht.

Für $C_{18}H_{15}O_{10}N_3 = 433$.

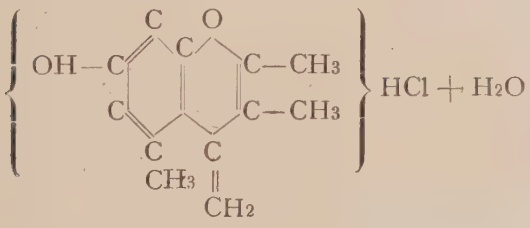
Berechnet:	Gefunden:
C = 49,88 %;	C = 49,79 %;
H = 3,49 %;	H = 3,51 %;
N = 9,7 %;	N = .

0,1472 gr Substanz gaben 0,2687 gr CO_2 und 0,0466 gr H_2O.

Das Produkt ist in den meisten organischen Solventien löslich.

Kondensationsprodukt aus Orcin und Methylacetylaceton.

Das salzsaure
2. 3. 5. Trimethyl, 4 anhydromethyl 7 oxy [1.4 benzopyranol].



Mol. 256, 5

$= C_{13}H_{17}O_3Cl$.

10 gr Methylacetylaceton und 10 gr des käuflichen Orcins wurden in ca. 10 ccm Eisessig unter

gelindem Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten anfangs unter Kühlung gut getrocknetes Salzsäuregas in langsamem Strom ca. 9 Stunden eingeleitet. Die vorher nahezu farblose Mischung färbte sich schon nach ganz kurzer Zeit rotbraun, um schliesslich eine zähe, dunkle Flüssigkeit zu bilden, die in verschlossenem Gefässe über Nacht an kühlem Orte stehen gelassen wurde.

Es schieden sich bis zum nächsten Tage einige wenige Kriställchen ab, die sich nach mehrtägigem Stehenlassen in der Kälte zu einem Kristallbrei vermehrten. Derselbe wurde gut abgenutscht und mit salzsäurehaltigem Aether ausgewaschen.

Aus der Mutterlauge liess sich durch Aetherzusatz nach einiger Zeit der Rest des Kondensationsproduktes gewinnen.

Zur Analyse wurde das Chlorwasserstoffadditionsprodukt zweimal umkristallisiert und zwar einmal aus salzsäurehaltigem Alkohol und langsames Auskristallisieren lassen (durch Stellen des Gefässes in heisses Wasser), ein zweitesmal aus stark verdünnter Salzsäure.

Nach dem Absaugen wurde das Hydrochlorid zuerst mit salzsäurehaltigem Alkoholäther und schliesslich nur mit salzsäurehaltigem Aether ausgewaschen, an der Luft auf einem Uhrglas zwischen zwei Tontellern sechs Stunden getrocknet und analysiert.

Für $C_{13}H_{17}O_3Cl$ = 256,5;

Berechnet:	Gefunden:
C = 60,82 %;	C = 60,83 %;
H = 6,62 %;	H = 6,76 %;
Cl = 13,84 %;	Cl = 13,91 %.

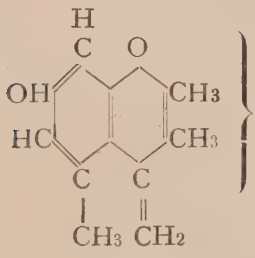
0,1310 gr Substanz gaben 0,2922 gr CO_2 und 0,0798 gr H_2O.

0,1429 gr Substanz gaben 0,0802 gr AgCl.

Das Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet schöne, zitronengelbe, feine Nädelchen, die im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei 192 — 196° verkohlen.

Das Produkt ist leicht in Aethyl- und Methylalkohol, schwerer in Chloroform und Eisessig löslich und ist unlöslich in Aether, Ligroin, Aceton und Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwacher Fluoreszenz.

Pikrinsaures Salz des Orcin-Methylacethylaceton-kondensationsproduktes.



$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Mol. 431

$= C_{19}H_{17}O_9N_3$.

1 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurde in Alkohol bis zur kalten Sättigung gelöst und zu dieser siedenden Solution eine ebensolche Lösung von 1 gr Pikrinsäure in 8 gr Alkohol zugegeben.

Durch Stellen des Gefässes in warmes Wasser kristallisierte das Pikrat in gelben Nadeln langsam

aus und wurde im Toluolbad bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das pikrinsaure Salz ist ohne weiteres analysenrein.

Für $C_{10}H_{17}O_9N_3 = 431$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,90 %;	C = 52,83 %;
H = 3,94 %;	H = 4,20 %;
N = 9,74 %;	N = 9,77 %;

0,1402 gr Substanz gaben 0,2716 gr CO_2 und 0,0530 gr H_2O.

0,1435 gr Substanz gaben 12,6 ccm N bei 19° und 734 ccm.

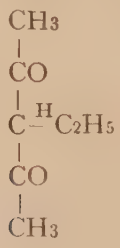
Das Pikrat ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in Chloroform und Benzol und unlöslich in Aether und Ligroin.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit schwacher Fluoreszenz und verkohlt im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei 180—185°.

Kondensation von Aethylacetylaceton [3-Aethyl 2,-4-Pentandion] mit Resorcin.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Das Aethylacetylaceton.



Das Aethylacetylaceton wurde nach den Angaben von *A, Combes*[1]) hergestellt, indem man auf das Natriumsalz des Acetylacetons im Einschlussrohre Jodäthyl einwirken lässt.

Zur Darstellung des Natriumsalzes des Acetylacetons:

$$CH_3-CO-\underset{Na}{CH}-CO-CH_3$$

wurden 15 gr Acetylaceton in absolut ätherischer Lösung mit 3,4 gr (der äquimolekularen Menge) Natrium in Drathform unter Eiskühlung versetzt, wobei starke Wärmeentwicklung auftritt.

Ueber Nacht stehen gelassen und nach Verdunsten des Aethers war das Ergebnis 20,1 gr des Natriumsalzes.

Dieses wurde mit der äquimolekularen Menge Jodaethyl, d. i. 25,6 gr, im Einschlussrohre 5 Stunden auf 130 — 140° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein nur sehr geringer Druck bemerkbar. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und Aether durchgeschüttelt. Da die wässrige Lösung, welche schwach gelbliche Färbung zeigte, schwach sauer reagierte, wurden einige Tropfen Natriumkarbonat zugesetzt, die ätherische Lösung vermittelst des Scheidetrichters abgehoben, die wässrige Lösung noch mehrmals ausgeäthert. Die ätherische Lösung war rotbraun gefärbt und wurde über Nacht durch Zugabe von geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet.

---

[1]) A. Combes. Compt. rend 104, 920; etwas ausführlicher in Bull. soc. chim. [2] 48, 611. A. ch. [6] 12, 277. I 1019.

Nachdem der Aether auf dem Wasserbade von 40° abdestilliert war, wurde der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die Hauptmenge (5,5 gr) bei 175—177° — der Siedepunkt des Aethylacetylacetons beträgt 175° — überging.

Diese Flüssigkeit war von hellgelber — fast farbloser — Beschaffenheit und zeigte einen nicht ganz so angenehmen Geruch wie das Methylacetylaceton.

Ein Versuch, das

Benzylacetylaceton

$$CH_3-CO-C<^{H}_{C_6H_5-CO-CH_3}$$

darzustellen

[3-Benzyl, 2-,4-Pentandion]

wurde folgendermassen ausgeführt:

5 gr Acetylaceton

wurden mit der äquimolekularen Menge (1,2 gr) Natrium in Drathform versetzt und nach Bildung des Natriumsalzes in absolut ätherischer Lösung 6,5 gr Benzylchlorid zugegeben. Es fand weder bei gewöhnlicher Temperatur noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade eine sichtbare Reaktion statt. Nachdem das Gemenge mit Wasser versetzt und durch Essigsäure angesäuert war, wurde die ätherische Schicht abgehoben, der Aether verdampft und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei ich fast ausschliesslich das Ausgangsmaterial zurückerhielt.

Der Versuch, das Benzylacetylaceton dadurch zu gewinnen, dass man das Natriumsalz des Acetylacetons mit Benzylchlorid im Einschlussrohr zusammen bringt, wurde einmal bei einer Temperatur von 140—200°, ein andermal bei 300° im Bombenofen ausgeführt; im ersten Falle zeigte beim Oeffnen der Röhre schon der Geruch an, dass das Benzylchlorid keine Veränderung erfahren, im zweiten Falle scheint schon Zersetzung einzutreten.

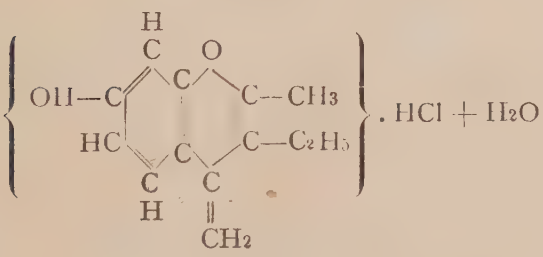
Demnach dürfte es nur gelingen, das Benzylacetylaceton zu erhalten, wenn man nicht das Chlorid, sondern das Jodid auf das Natriumsalz des Acetylacetons einwirken lässt — also ganz analog dem Aethylacetylaceton.

Ein Versuch mit Benzyljodid wurde nicht ausgeführt.

Kondensationsprodukt aus Aethylacethylaceton und Resorcin.

Das Hydrochlorid des

2-Methyl, 3-Aethyl, 4-anhydromethyl-7-oxy [1,4-benzypyranols].



Mol. 256, 5

$= C_{13}H_{17}O_3Cl.$

5,4 gr des Aethylacethylacetons wurden mit 4,6 gr Resorcin in 5 ccm Eisessig und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid versetzt, auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und dann unter Kühlung ein langsamer Strom gut getrockneter gasförmiger Salzsäure eingeleitet. Die anfänglich hellgelbliche Flüssigkeit färbte sich nach kurzer Zeit dunkelbraun, um nach sechsstündigem Einleiten eine zähflüssige Masse ohne Kristallabscheidung vorzustellen. Erst nach zweitägigem Stehenlassen in verschlossenem Gefässe kristallisiert allmählich das Chlorwasserstoffadditionsprodukt aus.

Schneller gelangt man zu dieser Abscheidung, wenn man zu der zähflüssigen Masse das gleiche Volumen absoluten Aethers setzt und in diese Solution nochmals eine Stunde gasförmige trockene Salzsäure einleitet. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in schönen, glitzernden, grünlichgelben Kristallen ab, die gut abgenutscht und mit salzsäurehaltigem absoluten Alkohol-Aethergemisch ausgewaschen und zur Analyse aus absolutem Alkohol und einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure umkristallisiert wurden. An der Luft, auf die gleiche Weise getrocknet wie bei den vorhergehenden Chlorwasserstoffadditionsprodukten, ergab die nach 6 stündigem Trocknen vorgenommene Analyse.

Für $C_{13}H_{12}O_2.HCl + 1H_2O = 256,5$.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 60,82 %;	C = 60,96 %;	C = —;
H = 6,63 %;	H = 6,77 %;	H = 6,93.
Cl = 13,84 %;	Cl = 14,20 %;	

I. 0,1364 gr Substanz gaben 0,3049 gr CO_2 und 0,0832 gr H_2O.

0,1500 gr Substanz gaben 0,0862 gr AgCl.

II. 0,1409 gr Substanz gaben 0,0879 gr H_2O.

Das Kondensationsprodukt bildet glänzende, grünlichgelbe Täfelchen, die im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei 185—190° verkohlen.

Das Hydrochlrid ist löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Chloroform und Wasser, dagegen unsöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

Spaltung des Aethylacethylaceton-Resorcinkondensationsproduktes.

In einem ca. 1 Liter fassenden Rundkolben mit kurzem Halse werden 15 gr des auf obige Weise hergestellten Chlorwasserstoffadditionsproduktes in 200 ccm Wasser gelöst und dazu eine Lösung von 30 gr. Kali in 120 ccm Wasser gegeben. In diese Mischung werden einige Stückchen Ton eingeführt und bei ständigem Zutropfen von soviel Wasser, dass sich die Menge der Flüssigkeit fast gleich bleibt, vorsichtig nach Vorlegen eines absteigenden Liebig'schen Kühlers zum Kochen erhitzt. Dabei tritt anfänglich ziemlich heftiges Schäumen auf, die die angegebene Grösse des Kolbens erforderlich macht.

Durch das Kochen geht eine ätherisch riechende Flüssigkei über, die — wie im theorethischen Teil dieser Arbeit angegeben — Methylpropylketon (2-Pentanon oder β-Ketopentan) ist und einen Siedepunkt von 101,7° besitzt. Diese Flüssigkeit, die wegen des Siedepunkts, der nahe demjenigen des

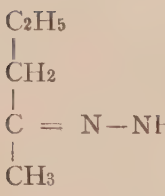
Wassers liegt, nicht durch fraktionierte Destillation vom Wasser getrennt werden kann, wurde mehreremale mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium über Nacht stehen gelassen.

Hierauf wurde der Aether auf dem Wasserbade bei 40° abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei die von ca. 90° an übergehende ätherisch riechende Flüssigkeit ca. 2 gr. betrug.

Charakterisierung des Methylpropylketons (2 Pentanons)
durch Ueberführung in
Methylpropylketon-p-nitrophenylhydrazon.
(β[4-Nitrophenyl] hydrazonpentan).

3,7 gr p-Nitrophenylhydrazin wurden unter Erwärmen in 15 ccm Eisessig gelöst. Zu dieser Lösung wurden die durch die Spaltung erhaltenen 2 gr Methylpropylketon zugegeben. Versetzt man diese Solution so lange vorsichtig mit Wasser bis schwache Trübung eintritt und erwärmt dann wieder auf dem Wasserbade bis zur klaren Lösung, so scheiden sich über Nacht bei kühler Temperatur orangerote Nadeln ab, die abgesaugt und mit viel Wasser ausgewaschen wurden.

Es berechnet sich für dieses Produkt, das wir als Methylpropylketon-p-nitrophenylhydrazon oder auch β-[4-Nitrophenyl] hydrazonpentan bezeichnen dürfen



Mol. 221

C= $_{11}H_{15}O_2N_2$.

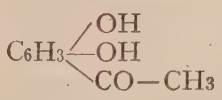
Berechnet:	Gefunden:
N = 19,0 % ;	N = 19,27 % ;

0,1637 gr Substanz gaben 29,1 ccm N bei 24° und 731 mm.

Zu einer weiteren Analyse reichte leider die Substanz nicht aus.

In Alkali löst sich das Hydrazon mit der für diese Körper charakteristischen roten Färbung.

Resacetophenon.



Der in dem Rundkolben bei der Spaltung verbliebene alkalische Destillationsrückstand wurde durch viermaliges Ausäthern extrahiert. Nach Abdestillation des Aethers hinterblieb ein braunroter, zäher Rückstand, der auf Eis gestellt wurde. Ueber Nacht stehen gelassen, schieden sich grosse lange Kristalle aus, die in salzsäurehaltigem Wasser in der Hitze gelöst und nach dem Filtrieren längere Zeit mit Tierkohle gekocht wurden. Aus dem Filtrat schieden sich gelbe Nadeln aus, die durch öftere und längere Behandlung vermittels Kochen

mit Tierkohle nach dem Erkalten und Filtrieren weisse Farbe annahmen und nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure den für Resacetophenon angegebenen Schmelzpunkt von 142—143° aufwiesen. Ausserdem wurde die Substanz als Resacetophenon dadurch charakterisiert, dass eine ganz geringe Menge des erhaltenen Produktes in Wasser gelöst wurde und auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorids die weinrote Färbung zeigte. Das Filtrat von Resacetophenon wurde eingedampft und hinterblieb dadurch eine zähe, schmierige, braunrote Masse, die, in Wasser gelöst, schöne Fluoreszenz zeigte, aus der aber kein Körper mehr isoliert werden konnte.

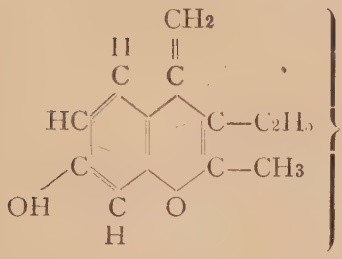
Nachweis der Essigsäure durch die Kakodylreaktion.

Die wässrige alkalische Lösung, die von der ätherischen Lösung — wie oben beschrieben — abgehoben wurde, säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und extrahiert hierauf durch öfteres Ausäthern, wobei sich der Aether rotbraun färbt. Nach dem Abdestillisieren des Aethers hinterblieb ein Rückstand, der starken Geruch nach Essigsäure wahrnehmen liess.

Dieser Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und unter Zugabe eines Indikators (Phenolptalein) durch ca. 30 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge neutralisiert. Diese wässrige Lösung wurde am Wasserbade bis fast zur Trocknene verdampft. Der braunschmierige geringe Rückstand wurde in einem Reagensrohr nach Zugabe von arseniger Säure vollständig bis

zur Trockne erhitzt und zeigte die stark auftretende Kakodylreaktion an, dass bei der Spaltung auch Essigsäure gebildet wurde.

Pikrinsaures Salz der Aethyacetylaceton-Resorcin-kondensation.



$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Mol. 431

$= C_{19}H_{17}O_8N_3$.

2 gr des Chlorwasserstoffadditionsproduktes wurden bis zur kalten Sättigung in Alkohol gelöst und diese siedende Solution mit einer eben solchen 10%igen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Nach dem Abfiltrieren wurde, um das Pikrat sich langsam ausscheiden zu lassen, das Gefäss in heisses Wasser gestellt. Ueber Nacht schieden sich schöne gelbe Nadeln aus, die abgesaugt und mit einem Gemisch von Alkoholäther, in dem um Dissociation zu vermeiden — eine Spur Pikrinsäure gelöst war ausgewaschen wurde.

Zur Analyse wird das Pikrat im Toluolbad bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und kann ohne Umkristallisation verbrannt werden.

Für $C_{19}H_{17}O_9N_3 = 431$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 52,88 %;	C = 52,72 %;
H = 3,94 %;	H = 3,88 %;
N = 9,77 %;	N = 9,79 %.

0,1433 gr Substanz gaben 0,2770 gr CO_2 und 0,0501 gr H_2O.

0,1700 gr Substanz gaben 15,1 ccm N bei 20,6° und 733 mm.

Das pikrinsaure Salz löst sich in heissem Wasser, Alkohnl, Aceton, Chloroform, Eisessig, schwerer in Benzol und ist gänzlich unlöslich in Aether und Ligroin.

In konzentrierter Schwefelsäure ist das Produkt mit schwach blauer Fluoreszenz löslich und verkohlt im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen bei 155—160°.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil 16

A. Allgemeines über die Condensation von Phenolen und 1,3-Diketonen 16

B Darstellung und Charakteristik des Methylacetylacetons 21

C. Kondensation des Methylacetylacetons mit Phenolen . 22

I. Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Methylacetylaceton 23

II. Kondensationsprodukt aus Phloroglucin und Methylacetylaceton 25

III. Kondensationsprodukt aus Resorcin und Methylacetylaceton 28

IV. Kondensationsprodukt aus o-oxyhydrochinon und Methylacetylaceton 36

V. Kondensationsprodukt aus Orcin und Methylacetylaceton 37

D. Kondensation aus Aethylacetylaceton mit Resorcin . 38

Experimenteller Teil 43

Darstellung des Ausgangsmaterials 43

Allgemeine Methode zur Kondensation der mehrwertigen Phenole mit 1,3-Diketonen 43

Kondensationsprodukte zwischen Phenolen und Methylacetylaceton 45

I. Kondensationsprodukt aus Pyrogallol und Methylacetylaceton 45

Darstellung der Farbstoffbase 48

Darstellung des Acetylierungsproduktes 49

Seite

Darstellung des Benzoylierungsproduktes . . . 52
Darstellung des Pikrates 53
II. Kondensationsprodukt aus Phloroglucin und Methylacetylaceton 55
Darstellung der Farbstoffbase 57
Darstellung des Acetylierungsprodukts 60
Darstellung des Pikrates 61
III. Kondensationsprodukt aus Resorcin und Methylacetylacetons 63
Darstellung der Farbstoffbase 63
Darstellung des Acetylierungsproduktes . . . 65
Spaltung des Resorcin-Methylacetylacetonkondensationsproduktes 66
Characterisierung des Methyläthylketons . . . 67
Darstellung des Pikrates 74
Darstellung des platinchlorwasserstoffsauren Salzes . 74
Darstellung des goldchlorwasserstoffsauren Salzes . 74
IV. Kondensationsprodukt aus o-oxyhydrochinon und Methylacetylacetons 75
Darstellung des Pikrates 78
V. Kondensationsprodukt aus Orcin und Methylacetylaceton 79
Darstellung des Pikrates 81
Kondensation von Aethylacetylaceton mit Resorcin . 82
Spaltung 87
Methylpropylketon-p-nitrophenylhydrazon . . . 88
Darstellung des Pikrates 91